



© 1995-2026 by Isidoro Martínez

MI ÚLTIMO CURSO (2020)

Clases de Termodinámica Aplicada (TAP)

Grado en Ingeniería Aeroespacial (IA); Propulsión Aeroespacial (PA)

Programa de clases	1
A00-Sep-08. Desarrollo de las clases de TAP.....	3
Introducción a la IA→PA→TAP	3
A01-Sep-09. Tipos de mezclas. Composición. Equilibrio. Propiedades molares parciales.....	7
A02-Sep-15. Exergía. Exergía de mezclas ideales. Desmezclado	12
A03-Sep-16. Mezclas monofásicas reales. Mezclas heterogéneas.....	15
A04-Sep-22. Mezcla bifásica binaria ideal. Equilibrio líquido-vapor.	19
A05-Spt-23. Mezclas heterogéneas reales. Propiedades coligativas.....	22
A06-Sep-29. Mezclas de aire y agua. Aire húmedo. Medidas de la humedad.....	26
A07-Sep-30. Temperatura de saturación adiabática y de bulbo húmedo	29
A08-Oct-06. Diagramas psicrométricos. Procesos.....	32
A09-Oct-07. Acondicionamiento ambiental. Humidificación y secado	35
A10-Oct-13. Enfriamiento evaporativo. Torres húmedas	40
A11-Oct-14. Termodinámica de la atmósfera	43
B01-Oct-20. Mezclas reactivas. Grado de avance. Afinidad y equilibrio.....	47
B02-Oct-28. Entalpía de formación y entropía absoluta. Función de Gibbs.....	52
B03-Nov-03. Poder calorífico. Exergía de las reacciones. Pilas de combustible.....	55
B04-Nov-04. Composición de equilibrio. Sensibilidad frente a cambios de t , p , o x_i	61
B05-Nov-10. Reacciones de combustión. Aire teórico. Dosado.....	66
B06-Nov-11. Temperatura adiabática de combustión completa	69
B07-Nov-16. Temperatura adiabática de equilibrio	74
B08-Nov-17. Medidas calorimétricas e instrumentación.....	78
B09-Nov-18. Cinética química. Ley de acción de masas. Ley de Arrhenius.....	82
C01-Nov-24. La utilización de la energía. Máquinas térmicas directas e inversas.....	87
C02-Nov-25. Ciclos de potencia de gas. Variantes.....	91
C03-Nov-30. Ciclos de potencia de vapor. Variantes	98
C04-Dic-01. Cogeneración y trigeneración. Ciclos de potencia combinados.....	102
C05-Dic-02. Refrigeración y bomba de calor. Exergía. Problemática.....	107
C06-Dic-14. Refrigeración por compresión de vapor, en cascada y multietapa	111
C07-Dic-15. Ciclos de gas. Control térmico en vehículos	115
C08-Dic-16. Criogenia. Aplicaciones	117

PROGRAMA DE CLASES

A1	Sept-9-X	He/Ar, 7.31	Tipos de mezclas. Composición. Equilibrio. Propiedades molares parciales
A2	Sept-15-M	3.3 , 7.4	Exergía. Exergía de mezclas ideales gaseosas. Desmezclado
A3	Sept-16-X	7.7 =AirLiq	Mezclas monofásicas reales. Mezclas heterogéneas
A4	Sept-22-M	7.10 Butan	Mezcla bifásica binaria ideal. Equilibrio líquido-vapor
A5	Sept-23-X	diagramas	Mezclas heterogéneas reales. Propiedades coligativas
A6	Sept-29-M	8.6 , 8.2	Mezclas de aire y agua. Aire húmedo. Medidas de la humedad
A7	Sept-30-X	8.5	Temperatura de rocío, de saturación adiabática y de bulbo húmedo
A8	Oct-6-M	8.21 , 8.63	Diagramas psicrométricos. Procesos
A9	Oct-7-X	8.10	Acondicionamiento ambiental. Humidificación y secado
A10	Oct-13-M	8.69 , 8.58	Enfriamiento evaporativo. Torres húmedas
A11	Oct-14-X	nada	Termodinámica de la atmósfera

B1	Oct-20-M	F+O=P+E	Mezclas reactivas. Estequiometría. Grado de avance. Afinidad
	Oct-21-X		P1 (Examen sobre Mezclas y aire húmedo)
B2	Oct-28-X	9.1 , Tabla	Entalpía de formación y entropía absoluta. Función de Gibbs
B3	Nov-3-M	Exergía, 9.44	Poder calorífico. Exergía de las reacciones. Pilas de combustible
B4	Nov-4-X	9.6 , 9.31 , 9.40	Composición de equilibrio. Efecto de la temperatura, presión y concentración
B5	Nov-10-M	JetA-1, 15.5	Reacciones de combustión. Aire teórico. Dosado
B6	Nov-11-X	15.69 , 15.85	Temperatura adiabática de combustión completa
B7	Nov-16-L	15.82 , 15.74	Temperatura adiabática de equilibrio
B8	Nov-17-M	9.35 , 15.50 , 1	Medidas calorimétricas e instrumentación
B9	Nov-18-X	Ilustraciones	Cinética química. Ley de acción de masas. Ley de Arrhenius
	Nov-23-L		P2 (Examen sobre Mezclas reactivas)
C1	Nov-24-M	15.84 ,	La utilización de la energía. Máquinas térmicas directas e inversas
C2	Nov-25-X	17.37	Ciclos de potencia de gas. Variantes
C3	Nov-30-L	17.1 , 17.44	Ciclos de potencia de vapor. Variantes
C4	Dic-1-M	17.38	Cogeneración y trigeneración. Ciclos de potencia combinados
C5	Dic-2-X	18.3	Refrigeración y bomba de calor. Problemática de las instalaciones
C6	Dic-14-L	18.29 , 18.34	Refrigeración por compresión de vapor, en cascada y multietapa
C7	Dic-15-M	18.55	Ciclos de gas. Control térmico en vehículos
C8	Dic-16-X	18.7	Criogenia. Aplicaciones
	Dic-21-L		P3 (Examen sobre Máquinas térmicas directas e inversas).

MOODLE

Curso 2020-2021

Profesores: [Isidoro Martínez \(isidoro.martinez@upm.es\)](mailto:isidoro.martinez@upm.es). Tutoría: jueves por la tarde (de 3 a 6) y viernes por la mañana (de 10 a 1), via Teams con cita previa por email (se ruega que el 'Asunto' empiece con 'TAP-'). [David González-Bárcena \(david.gonzalez@upm.es\)](mailto:david.gonzalez@upm.es).

Programa: 1) Mezclas; aire húmedo, 2) Mezclas reactivas, 3) Máquinas térmicas.

Método: enseñanza-aprendizaje basado en la resolución individual de problemas teórico-prácticos. Este curso es a distancia (la educación a distancia empezó con la relación epistolar y los cursos por correspondencia, pero ahora es por telepresencia, con clases y exámenes síncronos interactivos en Teams).

Evaluación del alumno

Se evalúan las habilidades adquiridas para resolver problemas (la vida requiere de nosotros hacer cosas, más que saber cosas):. Para ello se proponen 3 problemas de 1 h cada uno, se corrigen por separado, y se aprueba el curso si la media es ≥ 5 . Hay 3 oportunidades de aprobar (no se liberan partes):

- Por curso: los 3 ejercicios en clase en los días señalados.
- Por examen ordinario: los 3 problemas el 25 de enero.
- Por examen extraordinario: los 3 problemas el 6 de julio.

Para la realización de las pruebas se supone que el alumno tiene disponible las [tablas y gráficos](#) (de 2020).

Laboratorio (A226; esperar fuera)

Para los alumnos que cursen por primera vez esta asignatura, se ofrecen dos sesiones prácticas (presenciales) en el Laboratorio de Termodinámica (A226), de dos horas cada una, en fecha y hora a elegir (días lectivos):

1ª sesión ([Enfriamiento evaporativo](#)), lunes o jueves del mes de octubre, en horario de 4 a 6 o de 6 a 8 de la tarde.

2ª sesión ([Entalpía de combustión](#)), lunes o jueves, entre el 2 de noviembre y el 5 de diciembre incluidos, en horario de 4 a 6 o de 6 a 8 de la tarde.

Antes del 25 de septiembre, los alumnos interesados formarán los grupos a su elección, elegirán fechas y horas a su conveniencia, y enviarán al profesor un email (Asunto: TAP-) con los 4 nombres (nombre y apellidos) y las fechas y horas solicitadas, para su confirmación y asignación de #Grupo. Se mantendrá en el Moodle la [lista actualizada](#) con el #Grupo, los nombres, la fecha y la hora.

Otras ayudas

- [Ejemplo de examen final](#)
- [Ejercicios recomendados](#)
- [Otras lecciones](#)
- [Formulario](#)
- [Cuestionario de ayuda para auto-evaluación personal](#) (.docx)

A00-SEP-08. DESARROLLO DE LAS CLASES DE TAP

No quiero que se graben mis clases.

Todo está en Moodle: lecciones (explicadas, no diapositivas), ejercicios, formulario, propiedades (tablas, gráficos), laboratorio, enunciados, soluciones, calificaciones... Pero los contenidos por sí solos resultan arduos sin el profesor. Yo iré comentando lo más relevante de las lecciones que veréis en pantalla, pero hay que estudiarlas completas.

TAP CLASES (Modo PowerPoint)
1ª clase. Introducción

- Introducción al curso 2020-2021. Particularidades
- La Ingeniería Aeroespacial (IA)
- La Propulsión Aeroespacial (PA)
 - Movilidad y transporte
- La Termodinámica Aplicada (TAP)
 - Aplicaciones a la producción de potencia
 - Producción de calor y frío
 - Control térmico ambiental...

No usaré esquemas (powerpoints),

sino el texto completo de cada lección.

El curso 2020-2021 ha de ser en línea (a distancia, pero síncrono) por la pandemia covid-19 (presencial sería mucho mejor para todos). Antes de nada, ¿debemos seguir estudiando la TAP como si no hubiera habido pandemia, o hay temas más acuciantes? Siempre hay asuntos más importantes (el hambre, la contaminación, el cambio climático...), pero si no sabes arreglar el mundo, es mejor centrarte en lo tuyo y hacerlo lo mejor que puedas, que algo ayudará.

Temario:

- [Mezclas y aire húmedo](#). Examen el 21-oct-X.
- [Mezclas reactivas](#). Examen el 23-nov-L.
- [Máquinas térmicas](#). Examen el 21-dic-L.

Método: [ABET-3](#); basado en enseñar a (aprender a) resolver problemas (*know-how*).

Evaluación: se proponen 3 problemas de 1 h cada uno, se corrigen por separado, y se aprueba si la media es ≥ 5 . Hay 3 oportunidades de aprobar (no se liberan partes; cada problema se evalúa de forma global, no por apartados):

- Por curso: los 3 ejercicios en clase en los días señalados.
- Por examen ordinario: los 3 problemas el 25 de enero.
- Por examen extraordinario: los 3 problemas el 6 de julio.

Para la realización de las pruebas se supone que el alumno tiene disponible las [tablas y gráficos](#) (de 2020).

Horario: (Isidoro) martes y miércoles a las 11:45. Desde el lunes 26-oct también los lunes a las 12:45.

Tutorías: (Isidoro) jueves de 15 a 18 h, y viernes de 10 a 13 h (*Teams* con cita previa por correo, Asunto: TAP-).

Laboratorio: Dos sesiones voluntarias, de dos horas cada una, en fechas a elegir (de 4 a 6, o de 6 a 8 de la tarde):

- 1ª sesión (Enfriamiento evaporativo), los lunes o los jueves de octubre.
- 2ª sesión (Entalpía de combustión), los lunes o los jueves, del 2 de noviembre al 5 de diciembre.

Antes del 25 de septiembre, los alumnos interesados formarán los grupos a su elección, elegirán fechas y horas a su conveniencia, y enviarán al profesor un correo (Asunto: TAP-) con los 4 nombres (nombre y apellidos) y las fechas y horas solicitadas, para su confirmación y asignación de #Grupo. Se mantendrá en el Moodle esta lista actualizada con el #Grupo, los nombres, la fecha y la hora. A juicio del profesor, estos trabajos podrán servir para mejorar hasta en 2 puntos la calificación final de los alumnos que aprueben en la convocatoria ordinaria (por evaluación continua o por examen final).

Qué pretendo: enseñar a leer y a escribir echando cuentas; i.e. **aprender a leer y escuchar** (enunciados, pensamiento crítico) y **a escribir y presentar** (soluciones, toma de decisiones, informes) para que nuestro trabajo sea evaluado positivamente (ahora y en el futuro). Énfasis en la incertidumbre de los datos (lo de 'vienen 1003 indios'). La matemática de los números reales es muy irreal (las infinitas cifras significativas son mentales).

[Introducción a la IA→PA→TAP](#)

Qué es la IA: Volar, i.e. elevarse (10 km, 400 km, GEO, Luna, Marte...), viajar más deprisa (250..8000 m/s).

Hace falta saber: Propulsión. Aerodinámica, Materiales y Estructuras, Electricidad, TIC... Tipos de vuelo:

- Aerostático-1783. $F_{Arq}=\rho_a Vg > W=mg$. Gas en envoltura flexible. Futuros dirigibles a $z=20$ km con PV-tops (térmicamente aislados; $T_{inside}=216$ K). Con H_2 sería $F_A=10$ N/m³, con He es $F_A=6$ N/m³. ¿Motor?
- Aerodinámico-1903. Le dijo el ala al motor: tú empuja que yo te subo (lift $L \perp \vec{v}$, lateral). Las alas dan mucha fuerza lateral, L , con poco empuje F (su eficiencia aerodinámica es $A=L/F \approx 20$ en subsónico). Cómo hacer un avión:
 1. Se hace un motor que empuje, i.e. que eche por detrás gases (casi todo aire) a más velocidad que entran. Hace falta una fuente de energía (e.g. solar directa, o termoquímica: $F+O=P+energía$).
 2. Se hace un ala que, empujada por el motor, deflece hacia abajo el aire para dar fuerza hacia arriba.
 3. Se hace un fuselaje donde meter la carga de pago. Y ya está.
 - Ej. [A350](#), 300 M€, 350 pax, $m_{MTOW}=320$ t (125 t_{fuel}), $M=0.85$ ($v=250$ m/s), con 2×[RR-Trent](#), cada uno 30 M€, $D=3$ m, $F_{max}=400$ kN, $m=7.3$ t ($F/W_{eng}=5.5$), $\dot{m}_{fuel,TO}=5.5$ kg/s, lo que a 43 MJ/kg da $11 \cdot 43=470$ MW_{fuel}. En crucero, $\dot{m}_{fuel,cruise} \approx \dot{m}_{fuel,TO}/4$. Adónde van en crucero los $470/4=120$ MW:
 - 45 % va a propulsión. En crucero, F_{v0} ($F_{cruise}=2 \times 400/4=200$ kN a 250 m/s, $F_{v0}=50$ MW). En despegue a 70 m/s, $F_{v0}=800 \cdot 70=56$ MW, y como $D \ll F$, asciende.
 - 35 % va a calentar los chorros de los motores, básicamente los del fan por ser el 90% del gasto de aire, que es $\dot{m}_{tot,TO}=1600$ kg/s=150core++1450bypass. $\dot{m}_{tot,cruise} \approx \dot{m}_{tot,TO}/4$.
 - 10 % va al aire sangrado para ECS, y a producir electricidad ($2 \times 2 \times 100$ kW=0.4 MW).
 - 10 % va a exceso de energía cinética, no solo de los chorros de los motores, sino también de la deflexión del aire hacia abajo debida a la sustentación del ala.
 - Solar Impulse II: 13 kW (4×mot.ele.) con 4×41 kWh Li-bat (633 kg), $m_{TO}=2.3$ t. $v_{TO}=10$ m/s.
 - Impulsivo-1961-Gagarin. El cuerpo humano puede ser el factor limitante en el diseño de aeronaves y naves espaciales (<3g, <10g pocos segundos).
 - Ej. [Ariane 5](#), 150 M€, $m_{LO}=780$ t (20 t a LEO, 10 t a GEO), $F_{LO}=2 \times 7+1=15$ MN, $F/W_{tot}=1.9$, $\dot{m}_{TO,tot}=4.3$ t/s ($2 \cdot 2_{APCP}+1 \cdot 0.3_{LH2LOX}$), que a $LHV_{APCP}=4$ MJ/kg da $4.3 \cdot 4=17$ GW_{th}. Adónde van:
 - 1º va a térmica (T_{ad}): $m_p PCI=m_p c_p \Delta T=4.3 \cdot 2 \cdot 2=17$ GW con $T_{ad}=2400$ K.
 - 2º va a cinética: $m_p c_p \Delta T=m_p v_e^2/2=4.3 \cdot 2.5^2/2=13$ GW con $v_e=2500$ m/s ($I_{sp,sl}=250$ s).
 - 3º se reparte, en ejes tierra, en cinética del chorro y cinética del cohete. Como la v-cohete se acelera desde 0 hasta 1.5 km/s en 120 s, mientras la masa pasa de 780 t a 300 t, tras la 1ª etapa, $E_k=1/2 \cdot 300 \cdot 10^3 \cdot 1500^2=340 \cdot 10^9$ J y se han usado $720 \cdot 10^9$ J (6 GW por 120 s). En LEO, $E_k=1/2 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 7800^2=610 \cdot 10^9$ J (pero se ha usado además la 2ª etapa).
 - La eficiencia energética no es tan mala ($\eta_e=0,22$): en total se queman 760 t para poner en órbita 20 t: $m_p h_{LHV}=760 \cdot 4=3040$ GJ_{th} para dar $1/2 \cdot 20 \cdot 7.8^2=610$ GJ_{kin} (+ $20 \cdot 10 \cdot 0.3$ GJ_{pot}).

IA→MOVILIDAD, personal (cada año montan en avión $4 \cdot 10^9$ pax por turismo o por trabajo), y TRANSPORTE de mercancías (naval= 10^{13} kg/yr). Pero la movilidad y el transporte requiere propulsar, y eso cuesta recursos:

- Energéticos (fuentes): $E_{final,mundo}$: 30%transp(oil), 30%calef(gas), 40%elect(carbón)). En 2018 es fósil el 82% $E_{prim,mundo}$ y el 66% $E_{ele,mundo}$; en el transporte, el 95% de la energía es del petróleo. ¿E-units? $E_{prim,mundo}=650$ EJ/a= 15.5 Gtoe/a= 4300 bbl/s= 180 PWh/a= $20,6$ TW= 2750 W/p. $E_{final,mundo}=0.7 \cdot E_{prim,mundo}$.
- Ambientales (sumideros): del CO₂-antropogénico (40 Gt/a): centrales 30%, transporte 25%, industria 20% (todo el acero es de C+Aire=CO y Fe₂O₃+3CO=2Fe+3CO₂), agric. 15%, residen. 10%. El 25%-transport es 15pax+10freight. El 15pax es 7city_cars+5.5road&train_pax+2.5air_pax; el 10freight es 7road&train_heavy+3%marítimo. Y del NO_x y las partículas finas PM_{2.5} (<2,5 μm).
- Humanos (sí, nos da trabajo a muchos, pero contamina a todos y mata a algunos).
- ¿Solución? Aprovechar la energía renovable para fabricar fuel sintético: $H_2O+CO_2=CH_2O+O_2$, y <viajar.

ENERGÍA, necesaria para propulsar, pero también para otros servicios útiles: luz, calor, cocinar, frío y AA, separar mezclas, TIC... (aparte: metabolismo, cosechas). Pero hay más necesidades humanas más importantes: aire fresco que respirar, agua potable, comida... y las necesidades afectivas ([pirámide de Maslow](#)). La mayor cantidad de energía útil la obtenemos de la combustión, i.e. de reacciones químicas redox (oxi-reducción) entre:

- Oxidantes, el aire (gratis y por doquier), LOX, N₂O₄, H₂O (e.g. $Al+3 \cdot H_2O=Al(OH)_3+(3/2) \cdot H_2$), KClO₄.
- Combustibles (el coste): madera, carbón, petróleo, gas, H₂, N₂H₄, Al.

Vivir y propulsar: Fuel+Ox=Prod(gas)+E_libre. $\dot{Q}_{met}=100$ W= 8640 kJ/día= 2000 kcal/día= 2000 Cal/día.

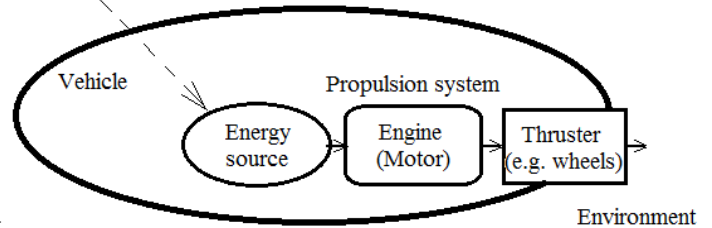
De los 4 elementos del mundo antiguo: Aire+Agua+Tierra+Fuego, el fuego era la energía=vida=luz=armas.

El fuego, una chispa, ¿es materia, o energía? ¿Se puede hervir agua (o producir llama) con un cubito de hielo?

- E.Primaria: fósil (82%), renovable (13%), y nuclear (5%). RE: 10%biomass, 2.5 hydro, 0.5 wind+sol.
- E.Final: fósil (80%), electr. (20%). Usos: 30%calor&coci+30% transp.+20%trab.&TIC+15%frío+5%luz.
- Personal: Prim=2750 W/per=59%Fuel-use+41%Ele-product. Final=2000 W/per=81%Fuel+19%Ele. Met=100 W.

Quiz: ¿Qué tiene más ‘poder energético’ una botella de agua fría o del tiempo? ¿1 L de gasolina o 1 L de agua?

Qué es la PA: “Empujar algo para que se mueva”. No es solo empujar, ni solo mover. El vuelo a punto fijo (*hovering*) se incluye por usar el mismo motor, pero su rendimiento propulsivo, $\eta = Fv/\dot{E}$, es nulo.



Sist.prop.: Energía+Motor+Propulsor(EMPuje) \Rightarrow 2ºSist.

Los motores han de estar sobredimensionados (e.g. un coche de 100 kW típico solo necesita 10 kW para ir a 50 km/h en llano; durante el despegue el motor de avión ha de dar un 400% del empuje necesario en crucero; horas).

La aviación aporta el 5% del forzamiento radiativo antropogénico: casi 3% por emisiones y 2% por contrails.

Motores: de combustión: ICE (alternativos, y turbinas). Emiten CO₂, NO_x, HC, PM) \rightarrow Synth-fuels (no Δ CO₂).

Motores eléctricos: Hybr.EV, Batt.EV, FCEV. Capacidad menor, y tiempo de carga mucho mayor.

SUGAR Volt=B737-híbrido, >2030, con 2 turbofanés para despegue/ascenso, y motores eléctricos con baterías.

Ya hay ferris BEV de 1 MW con 1 MWh de BEV en los fiordos noruegos ($v=5$ m/s, rango 10 km), carga 10 min.

Specific <u>exergy</u> storage in different propulsion system	MJ/kg	kWh/kg
Compressed air system	0.1	0.03
Limit of modern carbon-fibre flywheels	0.3	0.1
Li-ion batteries (excluding electric motor)	1	0.3
Fuel cells (including fuel, and reformer if needed)	3	1
Heat engine for city car (including fuel system)	10	3
Heat engine in airliner (including fuel system)	15	5
Pu-238 with thermoelectric generator (without motor)	10 ⁵	30·10 ³

¿Propulsión Nuclear? De momento es muy peligroso; en el espacio se usa la desintegración del Pu-238 con 10⁵ MJ/kg en RTG, y en buques militares la fisión de U-235 enriquecido (de 0,7 % a <20 % o a >85 %; el óxido puede dar 10⁷ MJ/kg). Para misiones largas (>1 mes) de >50 kW_{ele}, la nuclear parece la única solución. Los 3 elementos clave son el reactor, el motor (convertor de potencia, Brayton cerrado, Stirling, o termoeléctrico), y el radiador (eliminación de calor residual). La NASA trabaja en un reactor de fisión de HEU ²³⁵U (Kilopower), de bolsillo de 50 kW_{th}; el de 1 kW_{th} es como un rollo de papel de cocina), para acelerar átomos de H y para generar electricidad con un Stirling, para poder ir a Marte en 3.4 meses (en vez de 6.8 meses convencionales) y así ‘minimizar la dosis de radiación que reciban los astronautas’. Tiene presupuesto para una demostración en vuelo en 2025.

FUTURO ENERGÉTICO: 1º Gastar menos (ahorrar), 2º Gastar mejor (>eficiencia), 3º Usar renovables (hoy día, el 95 % del H₂, y el 65% de la electricidad mundial, son fósiles), 4º capturar el CO₂ producido (CCS).

Qué es la TAP: Aplicar los conceptos ya conocidos ($T, p, W, E, Q, S, H, G, \dots$), a la realización de procesos productivos (diseño, fabricación, operación,...). La Termo es capaz de predecir el futuro ($dS/dt_{\text{ais}} \geq 0$) pero no sabe historia (e.g. ¿qué causó un ΔT , Q o W ?).

- Temperatura, T (Lat. moderación), es la magnitud (fundamental, la 4ª de las 7 del SI, ISQ-2009; 2019). Mide el ‘nivel térmico’ de la materia, tal que, si se ponen dos piezas en contacto térmico, fluye energía de la caliente a la fría. Patrón $T_{\text{gas,ideal}} = \lim(pV/(mR))$ o $T_{\text{resist.electr.}}$. $T_{\text{amb}} \approx 300$ K (¿ T_{amb} espacial?), ‘caliente’ $\Leftrightarrow T_{\text{caliente}} > T_{\text{amb}}$, ‘frío’ $\Leftrightarrow T_{\text{fría}} < T_{\text{amb}}$, ‘hace calor’ $\Leftrightarrow T_{\text{amb}} > T_{\text{confort}, \dots}$

- Trabajo, $W = -\int_{\text{int}} \vec{F} \cdot d\vec{r} \stackrel{E_{\text{mdf}}=0}{=} \int_{\text{ext}} \vec{F} \cdot d\vec{r} \stackrel{E_{\text{mdf}}=0, \Delta E_m=0, \nabla p=0}{=} -\int pdV$.
- Energía (Young-1807) $\Delta E = W|_{\text{adiab}} = W|_{Q=0}$. Teorema de Noether: a cada simetría de una teoría física, corresponde una magnitud conservativa.
- Calor, Q , es la energía que fluye a través de la frontera de un sistema por diferencias de temperatura (in←out). **1ª ley:** $\Delta E = W + Q$. Toda energía se mide en [J]. La TCalor estudia la velocidad del flujo, \dot{Q} [W].
- Entropía, S , es la variable que mide 'lo repartida que está la energía (y demás)' en un sistema, y aumenta con la disipación interna y con el calor que entra (Clausius-1865) en la forma $\Delta S = [(dQ + dE_{\text{mdf}})/T] = [(dU + pdV)/T]$. **2ª ley:** en todo sistema activo $\dot{S}_{\text{gen}} > 0$, luego $\dot{Q}_{\text{out}} > 0$ (o $Q/T_{\text{out}} < Q/T_{\text{in}}$).
- Proceso propulsivo (sirve de resumen de la Termo-XIX): para que haya movimiento (relativo) hay que aplicar potencia (direccional), que se va disipando por fricción con el medio (pasando a potencia térmica).
- Procesos de sistemas simples compresibles (BEs): $dU = TdS - pdV = dQ + dE_{\text{mdf}} - pdV$. $dE_m = dW + pdV - dE_{\text{mdf}}$.

La TAP es MUY FÁCIL: no cálculo vectorial ni PDEs como en TCalor. La TAP suele dividirse en:

- Producción de potencia con motores térmicos: propulsión y electricidad (propulsión→planta de potencia). El 30% de la Energía Final Mundial es para transporte (98% fuel).
- Producción de calor y de frío (tras la propulsión, el 2º consumidor en un avión es el AA). El 30% de la Energ.Final.Mund. es para calef. domést. e industr., y el 20% de la En.Ele.Mund es para refriger.+AA+HP.
- Control térmico. Efectos térmicos sobre los materiales: estructur., eléct. y electrónicos (η_{pv}), biológicos.
- El ambiente termohigrométrico y fisicoquímico: meteorología y climatología. Planeta habitable. Tal vez la vida se da en la Tierra por una justa proporción de H₂O y CO₂ atmosféricos que mantiene un $\Delta T_{\text{GHG}} = 33$ °C para que haya océanos, y no al revés. Pero $x_{\text{CO}_2-1800} = 280$ ppm y $x_{\text{CO}_2-2019} = 415$ ppm (máx en abril antes crecimiento de plantas). Europa se está calentando más rápidamente que la media mundial: Escandinavia más en invierno, el sur de Europa más en verano; más lluvias en el norte, menos en el sur. El nivel medio del mar está subiendo 5 mm/año en 2020, debido al deshielo ártico y al calentamiento global.
- Aprovechamiento sostenible de recursos naturales: fuentes de energía, transmisión, almacenamiento... Y no sólo de las materias primas, sino de los vertederos de residuos.

Aquí ceñimos la TAP al estudio de MEZCLAS (monofás,bifás,AH,react.) y MAQUINAS (motores y Refr&HP).

La TAP es MUY INSTRUCTIVA:

- ¿Por qué se caen las cosas si las soltamos? Sol. No todas; los globos de He suben (y si les empuja hasta las piedras suben). Por la tendencia a la mínima energía en $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ($\Delta S_{\text{maxUV}} = \Delta G_{\text{minTp}}$, y a baja T ...).
- ¿Por qué no está el O₂ abajo y el N₂ arriba? ¿Dónde se acumula el vapor de agua atmosférico? Sol. Tendencia a la máxima entropía en $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para gases. El vapor se acumula en las zonas calientes.
- ¿Por qué la temperatura del aire disminuye con la altura? Sol. Porque es casi-transparente y la energía solar se absorbe en la superficie. Pero esto solo hasta unos 20 km (y si no hay inversión térmica).
- ¿Qué es la T_{aire} ? ¿Varía con la velocidad del aire (ventilador)? La temperatura del cielo no es la del aire en altura sino la radiométrica desde tierra (e.g. cubierto 5 °C, despejado -50 °C).
- ¿Por qué las gotas son casi esféricas (sin rabito, que solo existe en el instante de desprenderse de un grifo)?
- ¿El sudor, qué da, frío o calor? ¿Cómo es posible producir frío sin aporte de energía externa (efecto botijo)?
- ¿Por qué no hay aires acondicionados que, como las estufas eléctricas, no atraviesen la pared? Sol. Porque hay que evacuar entropía para compensar la que entra con el calor.
- Cuando el aire comprimido da trabajo, se enfría. Cuando una batería eléctrica de trabajo, ¿se calienta o se enfría?
- ¿Adónde va finalmente la energía que nos llega del sol? Sol. Llega de 5800 K y se va a los 2,7 K del fondo del Universo (CBR).

A01-SEP-09. TIPOS DE MEZCLAS. COMPOSICIÓN. EQUILIBRIO. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

No hay sustancias puras, solo mezclas (e.g. el oro puro o el agua superpura tienen >2 ppm en masa de otras sustancias). La pureza comercial suele ser de uno a tres nueves (0,9, 0,99, 0,999) según el precio. Llamamos sustancias puras a las mezclas de alta pureza, pero la concentración de impurezas, así como la presión y la temperatura, solo pueden acercarse al cero absoluto pero no llegar.

Solo consideraremos aquí las mezclas de sustancias químicas diferentes (e.g. oxígeno y agua), pero no las mezclas de una misma sustancia en distintos estados termodinámicos (e.g. echar agua caliente, o hielo, al agua fría de un vaso); incluiremos las mezclas de diferente composición isotópica, y excluirémos las mezclas eléctricamente cargadas (disoluciones electrolíticas y plasmas).

En Termo-2º se ha estudiado los procesos de sustancias puras (e.g. agua) y de mezclas sin cambio de composición (aire). En Termo de 3º vamos a estudiar mezclas de varios tipos:

- Homogéneas, con partículas atómico-moleculares ($d < 10^{-9}$ m). Las de partículas mayores son las mezclas coloidales (nanoescala, $10^{-9}..10^{-6}$ m) y no los estudiamos.
- Heterogéneas, con partículas macroscópicas (sólidas o líquidas), $d > 10^{-6}$ m ($> \lambda_{\text{luz}}$), muestran interfases nítidas (las más pequeñas, al microscopio).
- Reactantes, i.e. que sufren reacciones químicas en su seno o en su contacto con otros materiales. Nos centraremos en las reacciones de combustión, i.e. reacciones exotérmicas automantenidas (el calor y los radicales que se liberan van encendiendo el resto).

NO VAMOS A EMPEZAR DE CERO. Ya sabemos mucha Termo ($W, E, Q, T, p, S, G, \text{EOS}...$), y mucha Física y Química (reparar el sistema periódico y la orgánica, e.g. n-butano vs. isobutano).

Usaremos masivamente el mol (que entró en 1971 en el SI de unidades, y no es más que ‘un puñado de unidades’, y es que los átomos son tan pequeños, que hay tantos átomos en un azucarillo como estrellas en el Universo ($10^{22}..10^{24}$; Vía Láctea 10^{11}). Y el pascal (1 bar = 10^5 Pa); salvo mención expresa, la presión es la absoluta (psia, psig, psid).

Recordatorio: 1º P: $\Delta E|_{\text{ais}}=0$; 2º P: $\Delta S|_{\text{ais}} \geq 0$, EOS gas ideal, $pV = mRT$; calorífic. perfecto $\Delta U|_{\text{perf}} = m c_v \Delta T$.

Relación general (Ec. de Gibbs): $dU = TdS - pdV$; definiciones, $H \equiv U + pV$, $A \equiv U - TS$, $G \equiv H - TS \rightarrow dG = -SdT + Vdp$.

$S(U, V, n_i)|_{U, V = \text{max}} \Leftrightarrow G(T, p, n_i)|_{T, p = \text{min}}$: si $T = \text{cte}$, $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}} = (-\Delta G_{\text{syst}} + \Delta H_{\text{syst}})/T + \Delta H_{\text{env}}/T = -\Delta G_{\text{syst}}/T$.

Ec. de Clapeyron de los equilibrios bifásicos de una sustancia pura: $dT/dp|_{\text{sat}} = \Delta h / (T \Delta v)$.

ELV: $\frac{dp}{dT}|_{\text{sat}} = \frac{h_V - h_L}{T(v_V - v_L)} \rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{\text{sat}} = \frac{-h_{LV}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$; ajuste de **Antoine**: $p|_{\text{sat}} = p_u \exp\left[A - \frac{B}{\frac{T}{T_u} + C}\right]$

Modelo de sustancia perfecta (MSP): si gas, MGP; si líquido, MLP; y la Ec. Clapeyron separa las dos regiones.

Ejercicio 1. Determinar la densidad a 1 MPa y 300 K de una sustancia pura (e.g. C_3H_8) con el modelo de sustancia perfecta.

Sol. Se supone que solo disponemos de los datos de gas perfecto, de líquido perfecto, y de equilibrio líquido-vapor. Para el propano:

-De la Tabla de gases:

Substance	Formula	Molar mass M kg/mol	Boiling temp. T_b K	Critical temp T_{cr} K	Critical pressure p_{cr} MPa
Propane	C_3H_8	0.044	231.1	370	4.26

-De la Tabla de líquidos:

Substance	Formula	Melting temp. T_f K	Boiling temp. T_b K	Melting enthalpy h_{sl} kJ/kg	Boiling enthalpy h_{lv} kJ/kg	Density (mass) ρ kg/m ³
Propane	C ₃ H ₈	85	231	95	430	581

-De la [Tabla de presiones de vapor](#) (Ec. se Antoine, $p_v = p_u \exp(A - B/(T/K + C))$):

Substance	Formula	A	B	C
Propane	C ₃ H ₈	13.71	1873	-25.10

Si dispusiéramos de una base de datos experimentales y la consultáramos, podríamos obtener $\rho(C_3H_8, 300K, 1MPa) = 489 \text{ kg/m}^3$. Para sustancias comunes sí que existen modelos de interpolación de datos experimentales, y cada día están más accesibles por Internet.

Si dispusiéramos de un gráfico de propiedades de esa sustancia, podríamos evaluarlo visualmente, excepto en este caso particular en que la incertidumbre visual es inaceptable porque en el gráfico no se puede apreciar si el propano a 300 K y 1 MPa es un gas o un líquido, y la diferencia de densidades es enorme:

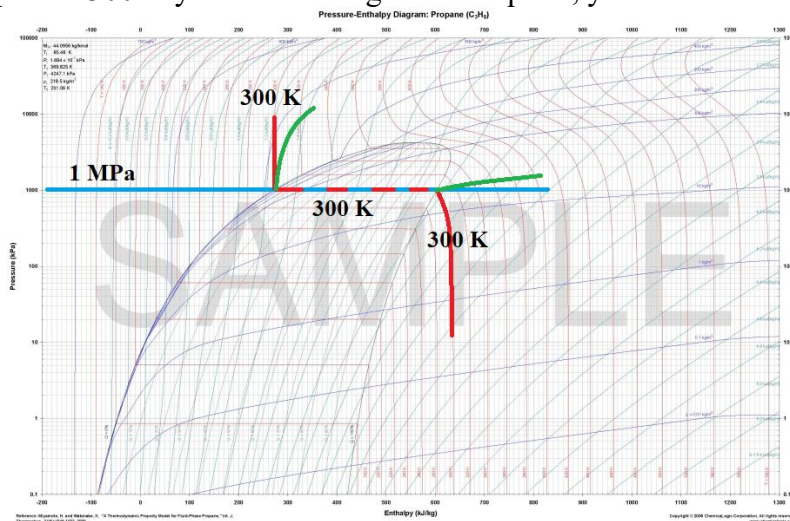


Fig. 1. Diagrama p - h de propiedades del propano, donde no se puede apreciar si la curva quebrada de 300 K (en rojo) corta a la recta horizontal de 1 MPa (en azul) por la izquierda (fase líquida) o por la derecha (fase gas), siendo las densidades correspondientes muy distintas (en verde): si es gas la densidad estaría entre 10 y 100 kg/m³, y si fuese líquido entre 400 y 500 kg/m³.

Si solo se dispone de los datos básicos de sustancia pura, con la ecuación de Antoine determinamos en qué fase está, y, si es líquido decimos que $\rho(C_3H_8, 300K, 1MPa) = \rho_{MLP} = 581 \text{ kg/m}^3$, y si es gas decimos que $\rho(C_3H_8, 300K, 1MPa) = \rho_{MGP} = pM/(R_u T) = 10^6 \cdot 0,044 / (8,3 \cdot 300) = 18 \text{ kg/m}^3$. Vemos que todo depende de en qué fase está, y para saberlo hay dos caminos:

- Se calcula la $p_v(300K)$ con la Ec. de Antoine y da 989 kPa, luego si está a más presión será líquido.
 - Se calcula la $T_v(1MPa)$ con la Ec. de Antoine y da 300,5 K, luego si está a menor temperatura será líquido.
- Concluimos que $\rho(C_3H_8, 300K, 1MPa) = \rho_{MLP} = 581 \text{ kg/m}^3$. Como se ve en este ejemplo, el sencillo modelo de MSP puede servir para determinar la fase de un fluido y su densidad con más precisión que un gráfico de propiedades de la sustancia. Y aún se podría mejorar más la precisión si, sabiendo que es líquido, corregimos su densidad a partir del coeficiente de dilatación térmica, a , que también venía en la Tabla, y usamos el modelo $\rho_L = \rho_{L0}(1 - a(T - T_b)) = 581 \cdot (1 - 0,002 \cdot (300 - 231)) = 500 \text{ kg/m}^3$ (el valor más exacto era 489 kg/m³).

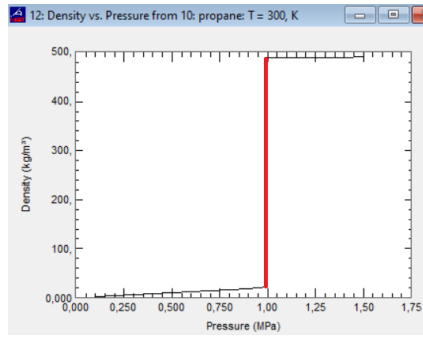


Fig. 2. Densidad del propano aumentando la presión a 300 K.

MEZCLAS (de composición variable). Queremos basarnos en las propiedades de sus componentes puros y sus concentraciones (x_i).

Monofásicas: $x_i \equiv \frac{n_i}{\sum n_i}$, $y_i \equiv \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i}$, $\rho_i \equiv \frac{m_i}{V} = y_i \rho$, $c_i \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{x_i}{\sum x_i M_i} \rho$, $M \equiv \frac{m}{n} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum \frac{y_i}{M_i}}$

Potencial químico (es la energía química molar parcial a $S=\text{cte}$ y $V=\text{cte}$. Partiremos de $dU=TdS-pdV+\sum\mu_i dn_i$.

Se ve mejor con la partición y con $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dn_i$ F. escape: $\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V$, $\frac{p}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$, $\frac{\mu_i}{T} \equiv \left. \frac{-\partial S}{\partial n_i} \right|_{U,V}$

<p><u>Estado de equilibrio general de un sistema aislado</u> (partición fija, gdl: $U_k, v_k, n_{i,k}; S(U, V, n_i)$):</p> <p>subsistema k</p> <p>sistema aislado</p>	$\left. \begin{aligned} S &\equiv \sum S_k = \text{máxima} \\ E &\equiv \sum E_k = \text{constante} \\ \vec{P} &\equiv \sum m_k \vec{v}_k = \text{constante} \\ \vec{L} &\equiv \sum \vec{r}_k \times m_k \vec{v}_k = \text{constante} \\ n_i &\equiv \sum n_{i,k} = \text{constante} \quad \forall i \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial S_k}{\partial U_k} &= \text{cte.} \quad \forall k \rightarrow \text{temperatura} \\ \vec{v}_k &= \vec{a} + \vec{b} \times \vec{r}_k = \vec{v}_{\text{cm}} + \vec{\Omega} \times \vec{r}_k \quad \forall k \\ T \frac{\partial S_k}{\partial n_{i,k}} - M_i g z_k + \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r}_k)^2 &= \text{cte.} \quad \forall i, \forall k \end{aligned} \right.$ <p>(se resuelve con los <u>multiplicadores de Lagrange</u>)</p>
---	---

Causas de la generación de entropía (i.e. causas de la irreversibilidad natural):

- Calor, debido a $\nabla T(\vec{r}) \neq 0$. La temperatura tiende a uniformizarse.
- Fricción: $\vec{v}(\vec{r}) \neq \vec{v}_{\text{cm}} + \vec{\Omega}_{\text{cm}} \times \vec{r}$. El movimiento relativo tiende a desaparecer (queda como sólido rígido).
- Difusión másica: $\nabla \left(\mu_i(\vec{r}) - M_i \vec{g} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r})^2 \right) \neq 0$. En ausencia de campos ($\vec{\Omega} = 0, \vec{g} = 0$), los potenciales químicos tienden a uniformizarse (para sistemas homogéneos, $\nabla c_i \rightarrow 0$).

Ecuación de Gibbs-Duhem

Ec. Gibbs: $dU=TdS-pdV+\sum\mu_i dn_i$, Ec. Euler $U=TS-pV+\sum\mu_i n_i$. Si se diferencia y se le resta la Ec. Gibbs, queda la Ec. Gibbs-Duhem: $0=SdT-Vdp+\sum n_i d\mu_i$, que enseña que:

- En el equil. sustancia pura, el potencial químico no es independiente, $\mu=\mu(T,p)$.
- En el equil. sustancia pura homogénea en campo \vec{g} , $0=0-Vdp+nd\mu=0-Vdp+nMgz \rightarrow dp/dz=-\rho g$. Hidr.
- En el equil. sustancia pura con interfases, $\Delta\mu=0 \rightarrow 0=\Delta s dT-\Delta v dp \rightarrow \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{bif}} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$, Clapeyron.
- En el equil. en ausencia de campos, $\nabla \left(\mu_i(\vec{r}) - M_i \vec{g} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r})^2 \right) = 0 \rightarrow d\mu_i=0 \rightarrow dp=0$.
- En el equil. global en un campo gravitatorio, $0=0-Vdp+\sum n_i d\mu_i=0-Vdp+\sum n_i M_i g dz \rightarrow dp/dz=-\rho g$.
- En el equil. de una especie en un campo gravitatorio, $d\mu_i + M_i g dz = 0 \rightarrow$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \frac{dT}{dz} + \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{dp}{dz} + \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dz} + M_i g = 0 \rightarrow 0 - \frac{V}{n} \frac{\sum (n_i M_i) g}{V} + \frac{RT}{x_i} \frac{dx_i}{dz} + M_i g = 0 \rightarrow \frac{d \ln(x_i)}{dz} = \frac{(\sum x_i M_i - M_i) g}{RT}$$

Propiedades molares parciales. Fugacidad y actividad. Mezclas ideales

Para toda variable extensiva (e.g. el volumen V), se define su valor molar como $v=V/n$ (usamos el mismo símbolo, pero no confundir con el valor específico, $v=V/m$), y se definen sus valores molares parciales como $v_i=dV/dn_i|_{n_j}$. Tanto V como v y como v_i dependerán de T, p y x_i , y al ser $dV=\sum v_i dn_i$ una función homogénea de primer grado,

$V = \sum v_i n_i$. pero no queremos usar $v_i(T, p, x_i)$ sino $v_i^*(T, p, 1)$, i.e. queremos poner las propiedades de una mezcla en función de las propiedades de sus componentes. Para ello usamos funciones (propiedades) de referencia tal que:

Función verdadera = función de referencia + función de exceso.

Modelos de referencia

- Para sustancias puras (datos necesarios: $G(T, p)$, o $S(T, p_0)$ y $V(T, p)$, o $c_p(T, p_0)$, $\alpha(T, p)$, $\kappa(T_0, p)$ y $\rho(T_0, p_0)$).
 - Para gases, MGP: $v = RT/p$, $c_p = \text{cte}$.
 - Para sustancias condensadas, MLP y MsP: $v = \text{cte}$, $c = \text{cte}$.
 - El modelo de sustancia perfecta, MSP, engloba el MsP, el MLP, el MGP, y las ecuaciones de Clapeyron del cambio de fase (o las de Antoine).
- Mezcla homogénea (datos necesarios: $G(T, p, n_i)$, o $c_p(T, p_0, n_i)$, $v(T, p_0, n_i)$ y $\mu_i(T, p, n_i)$ para todo i menos uno porque ya está la Ec. Gibbs-Duhem: $0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i$).

- Mezcla homogénea ideal (MMI, gases o líquidos) si al mezclarse no se calientan ni se expanden:

$$v(T, p, x_i) = \sum x_i v_i^*(T, p)$$

$$c_p(T, p_0, x_i) = \sum x_i c_{p_i}^*(T, p_0)$$

pero $s(T, p, x_i) = \sum x_i s_i^*(T, p) - R \sum x_i \ln x_i$ porque $S \equiv -k \sum p_i \ln p_i \rightarrow \Delta S_{\text{mix}} = -nR \sum x_i \ln x_i$

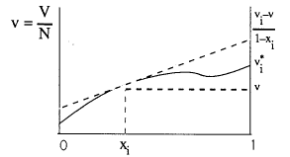
y de $g_i = \mu_i = h_i - Ts_i$ se deduce que $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$.

Funciones de exceso: actividad absoluta, λ ; actividad relativa, a ; coeficiente de actividad, γ ; fugacidad, f :

$$\mu_i(T, p, x_i) = RT \ln \lambda_i = \mu_i^{\text{id}}(T, p, x_i) + RT \ln \frac{a_i}{x_i} = \mu_i^{\text{id}}(T, p, x_i) + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{\text{id}}(T, p, x_i) + RT \ln \left(\frac{f_i}{x_i f_i^*} \right)$$

$$\mu(T, p) = RT \ln \lambda = \mu^{\text{id}}(T, p) + RT \ln \frac{f}{p} = \mu^{\text{id}}(T, p) + RT \ln \gamma = \mu^{\text{id}}(T, p) + RT \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp = v = \frac{V}{N}$$

$$= \mu^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln a = \mu^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln \left(\frac{f}{p^\oplus} \right) = \mu^{\text{id}}(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right)$$



¿Son medibles los excesos? Sí; e.g. $v_1 \equiv \partial V \partial / \partial n_1$, es calculable a partir de $v(T, p, x_1) = f(x_1)$ $v = \sum v_i x_i$, $\partial v / \partial x_1 = (v_1 - v) / (1 - x_1)$; $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{abs}} - \sum x_i s_{i, \text{abs}}^*$. El comportamiento no-ideal es importante en [hot pads and cold pads](#).

MMI: $g_i = \mu_i = h_i - Ts_i \rightarrow \mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$. $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right|_{p, T, n_j} \stackrel{\text{MMI}}{=} \frac{RT}{x_i}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p} = v_i \begin{cases} \stackrel{\text{PLM}}{=} \frac{M_i}{\rho_{Li}} \Rightarrow \mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\oplus(T, p^\oplus) + \frac{p - p^\oplus}{\rho_{Li} / M_i} + RT \ln x_i \\ \stackrel{\text{PGM}}{=} \frac{RT}{p} \Rightarrow \mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln \frac{p}{p^\oplus} + RT \ln x_i \end{cases}$$

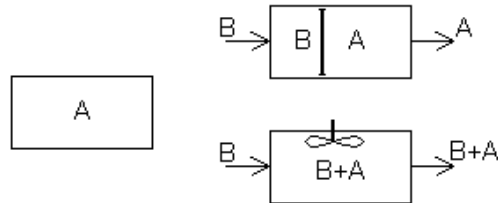
$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{-\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p} = -s_i \Rightarrow g_i = \mu_i = h_i - Ts_i = h_i + T \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{T, n_i} \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial \frac{1}{T}} \right|_{T, n_i} = h_i$$

Ya se vio en Termo-2º que un potencial como $G(T, p)$ contiene toda la información del comportamiento de la sustancia pura ($V(T, p)$, $c_p(T, p)$...). Para una mezcla, el potencial es $G(T, p, n_i)$.

Ej. 1. En una mezcla helio/argón la velocidad del sonido es 500 ± 5 m/s at 20 ± 1 °C. ¿Cuál es la concentración?
 Sol.: Al ser monoatómicos, $c_{p, \text{mol}} = 5R/2 = 20.8$ J/(mol·K) y $\gamma = 5/3$; $c^2 = \gamma R_u T / (x_{\text{He}} M_{\text{He}} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}) \rightarrow x_{\text{Ar}} = 33 \pm 1\%$.

P-7.31. Un gran depósito de volumen V contiene un gas A, el cual se quiere eliminar mediante barrido a caudal constante con otro gas B a presión ambiente en menos de una hora. Se pide:

- Si el barrido fuese sin mezcla, empujando un gas a otro como si hubiese un émbolo o membrana entre ellos, determinar los gastos másicos de entrada y salida en función de las propiedades de los gases.
- Si el barrido es con mezcla perfecta (i.e. como si hubiese un agitador que mantuviese todo el interior perfectamente mezclado), determinar la relación de gastos másicos de entrada y salida en función de las propiedades de los gases y el estado interior.
- Para el caso anterior, plantear el balance másico diferencial del gas A en el depósito, integrar, y representar la fracción molar de A en función del tiempo.
- Si $V=1000 \text{ m}^3$, A es aire y B es CO_2 , determinar el caudal en cada caso. Se considerará completado el proceso cuando la fracción molar residual de A sea $<5\%$

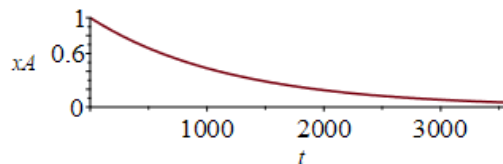


Sol.

- $\dot{V} = V/t_m = 1000/3600 = 0,28 \text{ m}^3/\text{s}$. $\dot{V}_{B,\text{in}} = \dot{V}_{A,\text{out}}$. $p\dot{V} = \dot{n}RT$, $\dot{n} = p\dot{V}/(RT) = 10^5 \cdot 0,28 / (8,3 \cdot 288) = 11,6 \text{ mol/s}$. $\dot{m}_{B,\text{in}} = \dot{n}M_B = 11,6 \cdot 0,044 = 0,51 \text{ kg/s}$ de CO_2 y $\dot{m}_{A,\text{out}} = \dot{n}M_A = 0,34 \text{ kg/s}$ de aire.
- Ahora entra B puro, pero sale mezcla A+B (con la concentración media interior, pues hay buen mezclado). El caudal variará porque ahora es menos eficiente el barrido, pero seguirá siendo $\dot{V}_{B,\text{in}} = \dot{V}_{AB,\text{out}}$, $\dot{n}_{B,\text{in}} = \dot{n}_{AB,\text{out}}$, $\dot{m}_{B,\text{in}}/M_B = \dot{m}_{AB,\text{out}}/M_{AB}$, $\dot{m}_{AB,\text{out}}/\dot{m}_{B,\text{in}} = M_{AB}/M_B = (x_A M_A + x_B M_B)/M_B = x_A M_A/M_B + 1 - x_A$.
- Como $\dot{m}_{A,\text{out}} = \dot{n}_{A,\text{out}}M_A$ y M_A es fijo, da igual el balance molar que el másico.

$$\frac{dn_A}{dt} = \dot{n}_{A,\text{in}} - \dot{n}_{A,\text{out}} = -x_A \dot{n}_{AB,\text{out}} = -x_A \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{dx_A}{dt} \frac{pV}{RT} \rightarrow \frac{dx_A}{x_A} = -\frac{\dot{V}}{V} dt \rightarrow x_A = \exp\left(\frac{-\dot{V}}{V} t\right)$$

- $\dot{V} = -(V/t) \ln x_A = -0,28 \cdot \ln 0,05 = 0,83 \text{ m}^3/\text{s}$; i.e., si el barrido fuese como un pistón (sin mezclarse), habría que soplar con $0,28 \text{ m}^3/\text{s}$ de CO_2 para eliminar el aire en 1 hora, mientras que con el modelo de mezclado perfecto habría que soplar con el triple de caudal, $0,83 \text{ m}^3/\text{s}$ de CO_2 , para eliminar el aire en 1 hora.



Se puede también interpretar este resultado en términos de renovaciones/hora, que aunque se usa para aire, da igual (ACH, Air Changes per Hour). Con este modelo de mezcla perfecta, si un espacio tiene 1 ACH (1 renovación de aire por hora) significa que en una hora entra en la sala un volumen de aire exterior igual al volumen de la sala, y, debido a la mezcla continua del aire, esto resulta en que el 63% del aire interior ha sido reemplazado por aire exterior. Con 2 renovaciones se reemplaza el 86% y con 3 renovaciones el 95%, que es nuestro caso aquí.

La guía de Harvard recomienda 5-6 renovaciones de aire por hora para aulas de 100 m^2 , con 25 estudiantes de 5..8 años, y establece esta clasificación: baja <3 ACH, mínima $=3..4$ ACH, buena $=4..5$ ACH, excelente $=5..6$ ACH, ideal $=6$ ACH. La relación entre ACH y (L/s)/p es:

$\text{ACH} = \text{litros por persona y segundo} \cdot \text{número personas} \cdot 3600 \text{ segundos/hora} \cdot 0,001 \text{ m}^3/\text{litro} / \text{volumen sala en m}^3$.
Ejemplo. Con 10 (L/s)/p en un avión como el A320 de $V_{\text{cabin}} = 250 \text{ m}^3$ y 150 pax, $\text{ACH} = 10 \cdot 150 \cdot 3,6 / 250 = 22$ (i.e. cada 3 minutos se renueva); cuanto más reducido el espacio, más renovación. Ese mismo caudal de 10 (L/s)/p en el aula antedicha daría $\text{ACH} = 10 \cdot 25 \cdot 3600 \cdot 0,001 / 300 = 3$, que es muy pobre para niños inquietos.

A02-SEP-15. EXERGÍA. EXERGÍA DE MEZCLAS IDEALES. DESMEZCLADO

La exergía, Φ (a veces llamada A , del inglés *availability*) es el trabajo mínimo necesario para hacer pasar un sistema de un estado a otro, o, lo que es lo mismo, el trabajo máximo obtenible entre dos estados de un sistema. El nombre de exergía lo introdujo [Z. Rant en 1956](#) como sinónimo de la energía disponible (en inglés, *available energy*) ya estudiada por Kelvin, Helmholtz y Gibbs. Conviene indicar que, aunque la exergía se ha definido como el trabajo mínimo necesario (o máximo obtenible), la exergía puede aprovecharse no sólo para producir trabajo, sino para producir calor, o frío, o en procesos de materiales (e.g. síntesis, separación, etc.).

A veces se dice que ‘energía es la capacidad de producir trabajo’, pero eso es la exergía.

- La energía es una magnitud conservativa y aditiva (teorema de Noether-1918) usada para hacer balances.
- La exergía es una magnitud no-conservativa que proporciona servicios prácticos: HVAC, transporte, luz.

¿Qué tiene más ‘poder energético’ un litro de agua fría o del tiempo? ¿1 L de gasolina o 1 L de agua?

Exergía e irreversibilidad de un sistema ‘aislado’ (excepto con un depósito mecánico reversible, DMR):

$\Delta\Phi \equiv W_u|_{\min} = W_u|_{\Delta S_{\text{univ}}=0}$. El trabajo útil es $W_u \equiv W + p_0\Delta V$. La irreversibilidad es $I \equiv W_u - W_u|_{\Delta S_{\text{univ}}=0} \geq 0$.

Demostración. Sea un sistema aislado que inicialmente no está en equilibrio interno. Su tendencia natural hacia el equilibrio podría ser aprovechada para, mediante algún artificio, extraer trabajo. Consideremos entonces que el sistema puede transvasar trabajo a un depósito mecánico reversible DMR (e.g. el levantamiento de una pesa), pero que por lo demás está aislado (es decir, su envoltura es rígida y adiabática). Se pueden idear muchos procesos que conduzcan al equilibrio, cada uno con una cantidad de trabajo transvasada W distinta (negativa si, como estamos diciendo, sale del sistema), y por tanto conducente a estados de equilibrio distintos. En cualquier caso, el balance energético será $W=E(S)-E_0$, siendo E_0 la energía inicial dada y $E(S)$ la energía en el estado final de equilibrio, que será función de la entropía en dicho estado S , única variable por tratarse de un universo termodinámico (salvo el DMR, que no genera entropía). Como se ve, para que salga trabajo debe disminuir la energía del sistema, pero como $dE/dS=T>0$ (cuanta más energía más estados cuánticos posibles), se desprende que la entropía final, S , debe ser lo menor posible, y como en cualquier evolución de un sistema aislado $dS \geq 0$ (segundo principio), la S mínima del estado final de equilibrio coincidirá con la S del estado inicial, de donde se concluye que el trabajo máximo obtenible se logra mediante una evolución que no aumente la entropía del universo, como se quería demostrar.

P-3.3. Trabajo máximo obtenible de dos sólidos a diferente temperatura.

Sol. Será el necesario para pasar del estado muerto al estado dado:

$W|_{\min} = W|_{\Delta S_{\text{univ}}=0} = \Delta\Phi = \Delta E = m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2 - (m_1c_1 + m_2c_2)T_0$ con $\Delta S_{\text{univ}} = m_1c_1 \ln(T_1/T_0) + m_2c_2 \ln(T_2/T_0) = 0 \rightarrow$

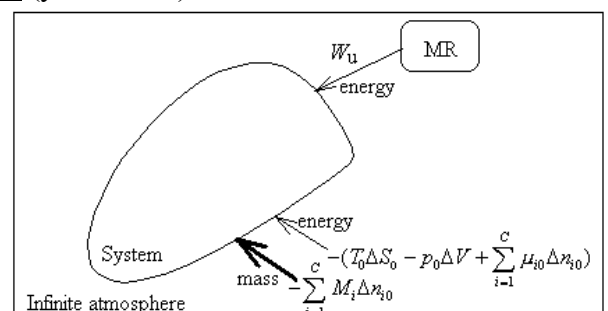
$T_0^{m_1c_1+m_2c_2} = T_1^{m_1c_1} T_2^{m_2c_2}$ y finalmente $W_{\min} = m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2 - (m_1c_1 + m_2c_2) \left(T_1^{m_1c_1} T_2^{m_2c_2} \right)^{\frac{1}{m_1c_1+m_2c_2}}$. Si $m_1c_1 = m_2c_2$,

entonces $T_0 = \sqrt{T_1T_2}$ y $W_{\min} = mc(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1T_2})$. Si $m=1$ t, $c=10^3$ J/(kg·K), $T_1=400$ K y $T_2=200$ K, entonces $T_0=283$ K y $W_{\min}=10^3 \cdot 10^3 \cdot (400+200-2 \cdot 283)=34$ MJ (poca cosa; la luz cuesta unos 10 c€/kWh).

Exergía e irreversibilidad de un sistema en una atmósfera infinita (y un DMR).

El balance energético del universo es $\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E + \Delta E_0 + \Delta E_{\text{DMR}} = 0$, habiendo tomado variables sin subíndices para el sistema principal, y donde $\Delta E_{\text{DMR}} = -W_u$ y $\Delta E_0 = (T_0\Delta S_0 - p_0\Delta V + \sum \mu_{i0}\Delta n_{i0})$.

El balance másico del universo es $\Delta m_{\text{univ}} = 0$, aunque como se trata de un conjunto de C especies conservativas se verificara para cada una de ellas, i.e. $\Delta n_{i \text{ univ}} = \Delta n_i + \Delta n_{i0} = 0$ para $i=1..C$



El balance entrópico del universo es $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$, que podemos poner en función de la generación de entropía, $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_{\text{univ}} = S_{\text{gen}} + S_{\text{gen},0} + S_{\text{gen,frontera}} = S_{\text{gen}} + 0 + \int (1/T - 1/T_0)dQ$.

Finalmente, por continuidad, $\Delta V_0 = -\Delta V$, por lo que el trabajo útil comunicado al DMR se puede despejar del BE:

$$W_u = \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S - \sum_{i=1}^C \mu_{i0} n_i \right) - \int \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dQ + T_0 S_{gen}$$

Como los dos últimos sumandos son positivos siempre, será $W_{u,\min} = \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S - \sum_{i=1}^C \mu_{i0} n_i \right)$, y si separamos la energía total del sistema, E , en energía termomecánica (sin cambio de composición) y energía química a $T=T_0$ y $p=p_0$, i.e. $\Delta E = E(T, p, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_{i0}) = E(T, p, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_i) + E(T_0, p_0, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_{i0}) = \Delta E|_{n_i} + \sum \mu_i n_i$, donde $\sum \mu_i n_i$ es la energía química que corresponde al llenado isoentrópico del volumen V a $T=T_0$ y $p=p_0$ con las cantidades de sustancias n_i , entonces queda:

$$W_{u,\min} = \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S \right)_{n_i} + \sum n_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0}$$

que es la exergía de una masa de control (el primer sumando la exergía termomecánica y el segundo la exergía química). De forma análoga a como se pasaba del BE de una masa de control, $\Delta E = W + Q$ al de un volumen de control $\Delta E = W + Q + \sum_{\text{aberturas}} \int h_{t,e} dm_e$, así llegamos al balance exergético de un volumen de control:

$$\Delta \Phi = \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S \right)_{n_i} + \sum n_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0} = W_u + \int \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dQ - T_0 S_{gen} + \sum_{\text{aberturas}} \int \psi_e \dot{n}_e dt$$

donde la exergía que fluye por un conducto por unidad de gasto molar es: $\psi \equiv (h - T_0 s)_{n_i} + \sum x_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0}$, siendo el primer sumando la exergía termomecánica de flujo y el segundo la exergía química de flujo.

Coste de separar los componentes de una mezcla

Exergía química molar de un componente puro de la mezcla de referencia sin cambio de fase: $\psi_{i1} = -RT_0 \ln x_{i0}$

Exergía química molar de un componente no puro (sin cambio de fase): $\psi_{ix} = -RT_0 \left[x \ln \frac{x_{i0}}{x} + (1-x) \ln \frac{1-x_{i0}}{1-x} \right]$

Exergía química molar de un componente puro condensable (solo son iguales $\mu_{Li}(T, p^*) = \mu_{Vi}(T, p^*)$):

$$\psi_{i0} = 1 \left[\mu_i(T_0, p^*, 1) - \mu_{i0}(T_0, p_0, x_{i0}) \right] = \mu_i(T_0, p^*, 1) - \left[\mu_{i0}(T_0, p_0, x_{i0}) + RT_0 \ln \frac{p_0}{p^*} + RT_0 \ln x_{i0} \right] = -RT_0 \ln \frac{x_{i0} p_0}{p^* (T_0)}$$

Nótese que todos los cálculos de exergía se hacen en dos pasos: termomecánico (a $n_i = \text{cte}$), y químico (a T_0, p_0).

Ejercicio. Comparar el consumo de una resistencia eléctrica para calentar 1 kg de agua desde 300 K hasta 400 K, con el consumo mínimo.

Sol. Se supone que es agua a presión para que no cambie de fase ($p > p_{v400} = 246$ kPa). El coste mínimo cuando se utiliza una resistencia eléctrica (sin pérdidas es, $W_u = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = 1 \cdot 4,2 \cdot (400 - 300) = 420$ kJ, mientras que el límite termodinámico es:

$$W_{u,\min} = \Delta \Phi = \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S \right)_{\text{PSM}} = m_1 c_1 (T_1 - T_0) + 0 - T_0 m_1 c_1 \ln \frac{T_1}{T_0} = 1 \cdot 4,2 \cdot 100 - 300 \cdot 1 \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{400}{300} = 58 \text{ kJ}$$

Los otros 362 kJ los aporta el ambiente. ¿Por qué no se hace así en la práctica? La respuesta es que, aunque sí se puede (no con tanto rendimiento; en la práctica se llega a $\eta_e = 4$ pero no a $346/58 = 7,3$), es más cómodo y barato calentar directamente que usando una bomba de calor que, aunque consuma cuatro veces menos, puede costar diez veces más, no sólo de adquisición, sino de mantenimiento.

P-7.4. Coste de separación del O_2 del aire. previo a la oxi-combustión

Sol.: $\psi = -RT \ln x = -8,3 \cdot 288 \cdot \ln(0,21) = 3,7$ kJ/mol. ¿En qué se transforma la energía necesaria? (sale calor a T_0).

Ejercicio. Comparar el coste de captura del CO₂ formado en la combustión con aire del carbón (supóngase grafito), con el coste de separar antes de la combustión el oxígeno del aire, para luego realizar la combustión con O₂ puro y obtener CO₂ puro que ya no haya que separar en la salida.

Sol. Cuesta igual: $\psi = -RT \ln x = -8,3 \cdot 298 \cdot \ln(1/4,76) = 3,9$ kJ/mol, ya que siempre hay que sacar 1 mol de cada 4,67 moles: $C + O_2 + 3,76N_2 = CO_2 + 3,76N_2$.

A03-SEP-16. MEZCLAS MONOFÁSICAS REALES. MEZCLAS HETEROGÉNEAS

El término 'mezcla' lo usamos de manera general para hablar de cualquier sistema multicomponente, mientras que el término 'disolución' se utiliza para el caso especial de una mezcla entre componentes muy diferentes, donde una pequeña cantidad de sustancia, llamada soluto (sólido, líquido o gas), se disuelve hasta un cierto límite en una sustancia líquida o sólida (puro, o una mezcla en sí) llamado disolvente. En muchas soluciones de interés, la suma de las fracciones molares de los solutos es pequeña en comparación con la unidad, y la solución se denomina solución diluida.

El principal disolvente es el agua y, por tanto, la mayoría de las soluciones son soluciones acuosas. La mayoría de los solutos son polvos sólidos (e.g. sales y azúcares). El agua apenas disuelve gases y líquidos orgánicos, y las disoluciones líquido-líquido se tratan como mezclas. Es por eso que la idea básica de "disolver" es desleír un sólido para convertirse en parte de un líquido. Es el disolvente el que arrastra el soluto hacia la solución, y su movimiento interno (difusión y convección) lo que esparce el soluto. Suelen distinguirse tres tipos de disolventes:

- Disolventes polares (agua, amoníaco, alcoholes...). Son hidrófilos, generalmente donantes de enlaces de hidrógeno).
- Disolventes no polares (benceno, éter, hexano, tetracloruro de carbono, cloroformo, gasolina, aceites minerales). La mayoría de los disolventes orgánicos, muy utilizados en las industrias química y bioquímica (alimentación y farmacia), son perjudiciales para la salud y el medio ambiente y están siendo reemplazados por fluidos supercríticos. La 'limpieza en seco' no es seca en absoluto; usa líquidos volátiles como el tetracloroetileno.
- Fluidos supercríticos (dióxido de carbono, etano, trifluorometano, hexafluoruro de azufre, monóxido de di-nitrógeno, disulfuro de carbono). Los fluidos supercríticos muestran un poder disolvente que aumenta rápidamente con la presión (hasta un límite). El dióxido de carbono supercrítico puro es un disolvente relativamente no polar, pero tiene cierta afinidad limitada con las moléculas polares debido a su gran cuadrupolo molecular, aunque se pueden añadir modificadores (por ejemplo, metanol, hidrocarburos fluorados) para mejorar la solubilidad de las moléculas polares. El agua supercrítica se vuelve totalmente miscible con muchos compuestos orgánicos como el heptano y el benceno. Una ventaja de los disolventes supercríticos es que producen el soluto seco por simple evaporación del disolvente. El rango para aplicaciones supercríticas es $p/p_{CR}=1..2$ and $T/T_{CR}=1.0..1.1$.

Por lo general, los solutos no se disuelven mas que en la fase líquida del solvente (ni en la fase vapor, porque los solutos no son volátiles, ni en la fase sólida porque no encajan en la red cristalina del solvente). Ambos procesos se pueden utilizar para **eliminar los solutos** (por ejemplo, el agua salada se convierte en agua dulce cuando se vaporiza o solidifica), al menos cuando se hace con cuidado, pero, en la práctica, los solutos pueden ser arrastrados por los vapores de solventes (principalmente como un aerosol de partículas) y pueden quedar atrapadas dentro del solvente sólido (en la orilla del mar, uno puede sentir los labios salados por la brisa marina, y el hielo marino puede tener un sabor salado).

Las propiedades de una disolución dependen del disolvente, del soluto considerado, de otros solutos presentes, de sus concentraciones, y de la temperatura y presión. Una de las propiedades clave de una disolución es la solubilidad, es decir, cuánto soluto puede disolver el disolvente.

Se ha visto que para mezclas monofásicas ideales: $v_{mix,mol}=\sum x_i v_{i,mol}$, y $c_{p,mix,mol}=\sum x_i c_{p_i,mol}$. Por tanto:

- Para mezclas gaseosas ideales: $\rho=p/(RT)=pM_m/(R_u T)$.
- Para mezclas líquidas ideales: $v_m = \sum x_i v_i^* \Leftrightarrow \frac{1}{\rho_m} = \sum y_i \frac{1}{\rho_i^*} \Leftrightarrow \frac{M_m}{\rho_m} = \sum x_i \frac{M_i}{\rho_i^*}$
- Para disolución diluida: $\frac{1}{\rho_m} = \sum y_i \frac{1}{\rho_i^*} \xrightarrow{y_1 \rightarrow 0} \frac{1}{\rho_m} = \frac{1}{\rho_0} + \frac{y_1}{\rho_1} \Rightarrow \rho_m = \rho_0 \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} \right) y_1 \right]$

Desviaciones en el comportamiento real de una mezcla homogénea respecto al MMI:

- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, el volumen de la mezcla es mayor o menor que la suma de los volúmenes de los componentes por separado.
- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, la mezcla se calienta o se enfría (i.e. varía su temperatura o intercambia calor con el entorno).
- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, la entropía de mezclado, definida en general como $\Delta s_{\text{mezclado}} \equiv s(T, p, x_i) - \sum x_i s_i^*(T, p)$, es distinta de $\Delta s_{\text{mezclado ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i$. La medida de las entropías absolutas se explica en mezclas reactivas.

Ejemplo. Mezclas de alcohol y agua. La densidad puede aproximarse así:

- Disoluciones acuosas de metanol a 15 °C: $\rho = 998 - 133y_{\text{methanol}} - 56y_{\text{methanol}}^2$ kg/m³, siendo y_{methanol} la fracción másica, o $\rho = 998 - 80y_{\text{methanol}} - 130y_{\text{methanol}}^2$ kg/m³, siendo y_{methanol} ahora la fracción en volumen.
- Disoluciones acuosas de etanol a 15 °C: para <30 % vol, $\rho = 998 - 145y_{\text{ethanol}}$ kg/m³, y para >30 % vol, $\rho = 790 + 235y_{\text{ethanol}}$ kg/m³, siendo aquí el y_{ethanol} la fracción en volumen, que es la gradación utilizado en bebidas espirituosas (por ejemplo, un whisky de 40° tiene 40 % de alcohol en volumen, $y_{\text{ethanol}} = 0,40$, que corresponde aproximadamente a $y_{\text{ethanol}} = 0,35$ en peso). Las mezclas de etanol y agua a temperatura y presión ambiente, reduce el volumen total, con una reducción máxima del 3,5% para 60 % de etanol.
- Disoluciones acuosas de etilenglicol a 15 °C: $\rho = 998 + 110y_{\text{EG}}$ kg/m³, siendo y_{EG} la fracción másica. Aparte se presentan otras propiedades de [anticongelantes](#).

Mezclas multifásicas \Rightarrow al menos una condensada. $\underline{V}=2+C-\underline{F}-R$ Solo estudiamos Bifásicas-Binarias ($V=2$).

Nomenclatura: $x_{\text{Fase,Comp}} \equiv \frac{n_{ij}}{n_{i0}} \left(\sum_j x_{ij} = 1, \sum_i x_{ij} = ?, \sum_i x_{ij} x_{i0} = x_{j0} \right)$, $x_{\text{Liq,A}}, y_{\text{Vap,A}}$. Otra $x = \text{Quality} = m_{\text{vap}}/m_{\text{tot}}$,

Modelo de mezcla ideal bifásica binaria: $V = V_L + V_V$, $H = H_L + H_V$, $S = S_L + S_V$,

$$v(T, p, x_{ij}) = x_{V0} (x_{V1} v_{V1} + x_{V2} v_{V2}) + x_{L0} (x_{L1} v_{L1} + x_{L2} v_{L2})$$

$$h(T, p, x_{ij}) = x_{V0} (x_{V1} h_{V1} + x_{V2} h_{V2}) + x_{L0} (x_{L1} h_{L1} + x_{L2} h_{L2})$$

$$s(T, p, x_{ij}) = x_{V0} (x_{V1} s_{V1} + x_{V2} s_{V2} + \Delta s_{\text{mixing}_V}) + x_{L0} (x_{L1} s_{L1} + x_{L2} s_{L2} + \Delta s_{\text{mixing}_L})$$

$$\text{fase gaseosa (ref. gas): } v_V(T, p, x_{Vj}) = \sum x_{Vj} \frac{RT}{p}, \quad h_V(T, p, x_i) = \sum x_i c_{p_i} (T - T^\oplus)$$

$$\text{fase líquida (ref. gas): } v_L(T, p, x_{Lj}) = \sum x_{Lj} \frac{M_i}{\rho_{Lj}(T)}, \quad h_L(T, p, x_i) = \sum x_i [c_{p_i} (T^\oplus - T_{b_i}) - h_{LV_{b_i}} - c_{L_i} (T_{b_i} - T)]$$

Equilibrio termodinámico = equil. térmico ($\nabla T=0$) + equil. mecánico (parado, $\nabla p=0$) + equil. químico ($\nabla \mu=0$).

Equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura (Ec. de Clapeyron; de $0 = SdT - Vdp + nd\mu$): $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sat}} = \frac{h_V - h_L}{T(v_V - v_L)}$

Equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria ideal (ley de Raoult): $\frac{x_{V1}}{x_{L1}} = \frac{p_1^*(T)}{p}$, $\frac{1-x_{V1}}{1-x_{L1}} = \frac{p_2^*(T)}{p}$

(demostr. $\mu_{L1}(T, p, x_{L1}) = \mu_{V1}(T, p, x_{V1}) = \mu_{L1}^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln x_{L1} + \frac{p - p^\oplus}{\rho_{L1} / M_i} = \mu_{V1}^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln x_{V1} + RT \ln \frac{p}{p^\oplus}$)

Fracciones molares totales: $x_{01} = x_{V1} x_{V0} + x_{L1} (1 - x_{V0})$, $1 - x_{01} = (1 - x_{V1}) x_{V0} + (1 - x_{L1}) (1 - x_{V0})$

Línea de ebullición o de burbuja. Línea de condensación o de rocío.

Es fácil deducir con la ecuación de Raoult que la línea de vaporización (o de burbuja) en el diagrama p - x del ELV de las mezclas ideales es una línea recta, ya que $p(x)$ para la ebullición a $T=\text{cte}$ cumple $px_{v1} + p(1-x_{v1}) = p = p_1^*(T)x_{o1} + p_2^*(T)(1-x_{o1})$.

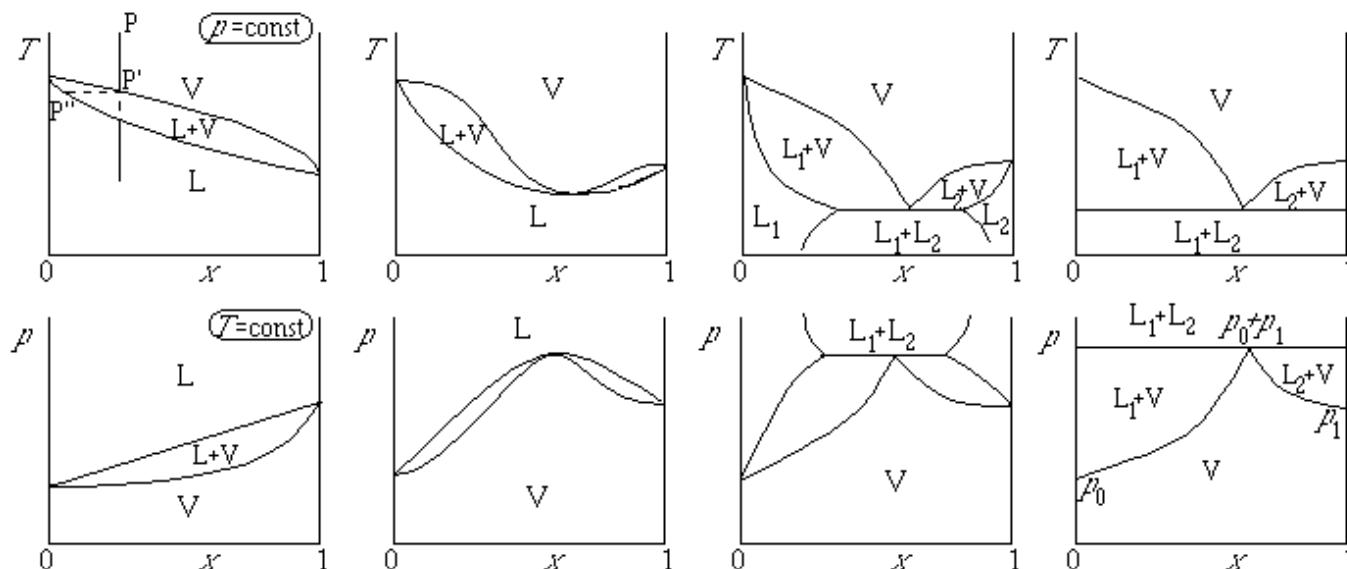


Fig. 1. Diagramas T - x (fila superior) y p - x (fila inferior) de mezclas binarias: a) mezcla ideal, b) mezcla con [azeótropo](#) (i.e. que para una cierta composición condensa y vaporiza a punto fijo como las sustancias puras, e.g. las de etanol y agua con 95,6 % en masa de etanol), c) mezclas con solubilidad parcial, d) mezclas insolubles en fase líquida.

P-7.7. ¿A qué temperatura licúa el aire a 100 kPa?

Sol. Para mezclas binarias ideales, los límites los marcan las temperaturas de ebullición de las sustancias puras, $T_{b,N_2}=77.4$ K y $T_{b,O_2}=90.2$ K. Nótese que habrá que secar bien el aire antes, para que no condense el agua.

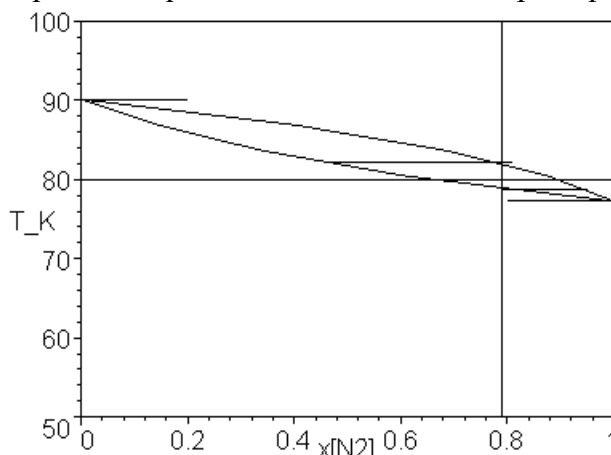


Fig. 1. Diagrama T - x (temperatura-composición) de las mezclas de N_2 y O_2 .

Para el modelo de aire binario con $x_{N_2}=0,79$ y $x_{O_2}=0,21$, las ecuaciones de Raoult del ELV al comienzo de la condensación (todo vapor) son:

$$\frac{x_{o1}}{x_{L1}} = \frac{p_1^*(T)}{p} = \frac{0.79}{x_{L1}} = \frac{p_{N_2}^*(T)}{100 \text{ kPa}} \rightarrow \frac{0.79}{x_{L1}} = \frac{\exp\left(13,45 + \frac{658}{T-2,85}\right)}{100}$$

$$\frac{1-x_{o1}}{1-x_{L1}} = \frac{p_2^*(T)}{p} = \frac{0.21}{1-x_{L1}} = \frac{p_{O_2}^*(T)}{100 \text{ kPa}} \rightarrow \frac{0.21}{1-x_{L1}} = \frac{\exp\left(13,68 + \frac{780}{T-4,18}\right)}{100}$$

que con la Ec. de Antoine de cada sustancia da $T_{\text{cond}}=82 \text{ K}$ y $x_{\text{liq},\text{N}_2}=0.46$. Al final de la condensación (todo líquido) será:

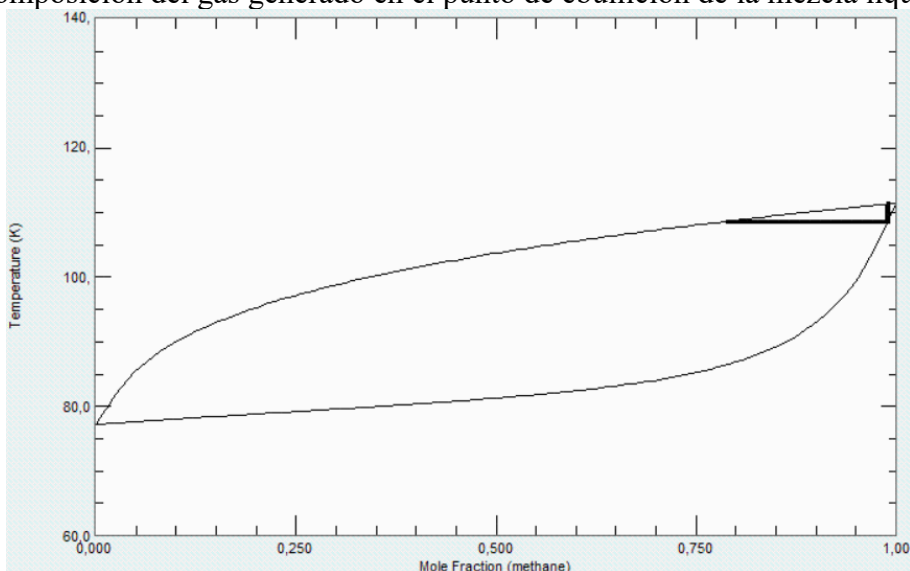
$$\frac{x_{V1}}{x_{O1}} = \frac{p_1^*(T)}{p} = \frac{x_{V1}}{0.79} = \frac{p_{N_2}^*(T)}{100 \text{ kPa}}, \quad \frac{1-x_{V1}}{1-x_{O1}} = \frac{p_2^*(T)}{p} = \frac{1-x_{V1}}{0.21} = \frac{p_{O_2}^*(T)}{100 \text{ kPa}}$$

que con la Ec. de Antoine da $T_{\text{boil}}=79 \text{ K}$ y $x_{\text{vap},\text{N}_2}=0.95$.

Si se enfría aire hasta 80 K , la Ec. de Antoine da $p_{v,\text{N}_2}=137 \text{ kPa}$ y $p_{v,\text{O}_2}=30 \text{ kPa}$, y las Ecs. de Raoult dan que el 56% de la cantidad total de sustancia está en fase vapor, con $x_{\text{N}_2,\text{vap}}=0.90$, y el otro 44% está en fase líquida, con $x_{\text{liq},\text{N}_2}=0.65$.

P-7.49. Considérese un gas natural que en estado líquido puede aproximarse como una mezcla de 99 % de metano en base molar, y el resto nitrógeno. Se pide:

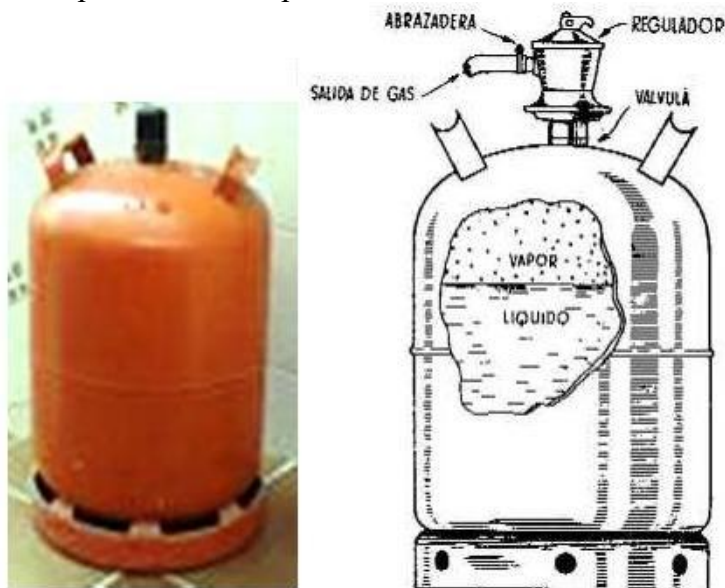
- Considerando los componentes puros, intervalo de temperaturas en el que serían líquidos a 100 kPa , indicando los valores en un diagrama de fases p-T.
- Hacer un esquema de las fases de la mezcla mencionada (a 100 kPa) en un diagrama T-x, indicando los valores extremos, y calculando el punto de rocío y el de burbuja con el modelo de mezcla ideal.
- Determinar la composición del gas generado en el punto de ebullición de la mezcla líquida.



A04-SEP-22. MEZCLA BIFÁSICA BINARIA IDEAL. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.

(Para que salgan líquidos, se pone un tubo-sifón.)

Ej. 7.10 Botella de butano. Se ha medido el peso del contenido de una botella de 25 litros de butano comercial, resultando ser 10 kg, así como su presión a la temperatura ambiente de 15 °C, resultando ser 250 kPa. Se pide:



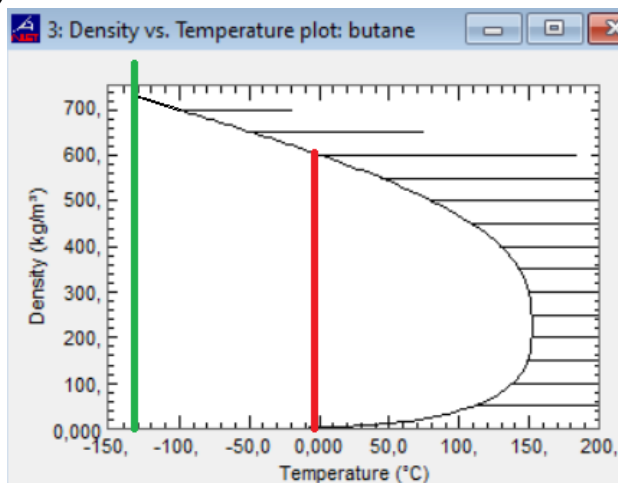
a) Suponiendo que el contenido es n-butano puro, calcular la presión que debería haberse obtenido en la medida.

Sol. A 15 °C, con la ecuación de Antoine debería estar a 175,8 kPa (con la ecuación de Clausius-Clapeyron a 164,2 kPa; con los datos del NIST a 176,2 kPa). Se concluye que no puede ser n-butano puro si a 15 °C tiene una presión de 250 kPa.

b) En ese caso, calcular el volumen de líquido y la fracción másica de vapor.

Sol. Podemos suponer que casi toda la masa va a estar líquida (se comprueba después). Con el modelo de líquido perfecto ($\rho = \text{cte} = 602 \text{ kg/m}^3$ de la [Tabla](#)), $V_{\text{liq}} = m_{\text{tot}} / \rho_{\text{liq}} = 10 / 602 = 0,0166 \text{ m}^3$, de los 25 L habría 16,6 L en estado líquido y 8,4 L en estado gaseoso (cuya masa sería de 36 g $\ll 10$ kg), y la fracción másica de vapor sería del $x = 0,36 \%$ (con los datos del NIST, a 15 °C es $\rho_{\text{liq}} = 584 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{vap}} = 4,55 \text{ kg/m}^3$, habría 17,2 L de líquido y sería $x = 0,36 \%$). Cuidado con la nomenclatura; aquí usamos, como es tradición, x para la fracción másica (o título, o calidad) de una mezcla líquido-vapor de una sustancia pura, pero luego volveremos a usar la x para fracciones molares.

Se ha añadido la gráfica $\rho(T)$ para el n-butano en ELV, con la línea de ebullición normal, $T_b = -0,8 \text{ °C}$ (roja) y la línea triple, $T_{\text{tr}} = -138 \text{ °C}$ (verde).



c) En ese caso, supóngase que se desea calentar el contenido hasta 45 °C, e indíquese cómo se calcularía el calor necesario, dando una estimación de su valor.

Será $Q = \Delta U$, que en primera aproximación es $m_{\text{liq}} c \Delta T = 720 \text{ kJ}$. Si queremos tener en cuenta el cambio de fase, hay que ver cuánto se vaporiza, i.e. la nueva fracción másica x_2 , y calcular $Q = \Delta U = \Delta(H - pV) = \Delta H - V \Delta p = m_{\text{tot}}(h_2 - h_1) -$

$V\Delta p$, usando $h=(1-x)h_{liq}+xh_{vap}$, que con el modelo de sustancia perfecta con referencia $h_{liq,tr}=0$, queda $x_2=0,0082$. Operando se llega a que con el cambio de fase, $Q=730$ kJ (con datos NIST, $Q=m_{tot}(u_2-u_1)=10\cdot(311-236)=748$ kJ).

d) En el caso de que, a temperatura ambiente, al abrir la válvula saliese un gasto de 6 litros por minuto medido a 15 °C y 100 kPa, calcular el gasto másico y el flujo de calor recibido del exterior para mantener constante la temperatura.

Salen $\dot{m}_{vap} = \dot{V}_{vap}\rho_{vap} = Mp\dot{V}_{vap}/(R_uT)=0,058\cdot 10^5\cdot(0,006/60)/(8,3\cdot 288)=0,2$ g/s de gas, y debe entrar un calor $\dot{Q} = \dot{m}_{vap}h_{LV}=0,2\cdot 10^{-3}\cdot 365\cdot 10^3=88$ W desde el exterior para mantener la vaporización. Con los datos del NIST la densidad a la salida es 2,51 kg/m³ en vez de 2,42 kg/m³ de gas ideal, $\dot{Q} = \dot{m}_{vap}h_{LV}(1+v_L/v_{LV})=93$ W.

e) Suponiendo en lo sucesivo que el butano comercial es una mezcla de n-butano y propano, determinar las curvas de burbuja y de rocío de las posibles mezclas a temperatura ambiente en el diagrama $p-x$ (presión-composición).

A partir de ahora las x serán fracciones molares. Con el modelo de mezcla binaria bifásica (Ec. de Raoult):

$$\frac{x_{VB}}{x_{LB}} = \frac{p_B^*(T_0)}{p}, \quad \frac{x_{VP}}{x_{LP}} = \frac{1-x_{VB}}{1-x_{LB}} = \frac{p_P^*(T_0)}{p}$$

La curva de burbuja o de ebullición ya vimos que es una línea recta en el diagrama $p-x$; en efecto, a $T=cte$ se cumple que $px_{v1} + p(1-x_{v1}) = p = p_1^*(T)x_{o1} + p_2^*(T)(1-x_{o1})$. La curva de rocío o de condensación es de forma exponencial, como se muestra en la Fig. 1. Con los valores de la Ec. de Antoine para el butano, $p_B^*(T_0)=177$ kPa, y para el propano, $p_P^*(T_0)=728$ kPa, y el valor de la presión interior, $p=250$ kPa, se obtiene $x_{LB}=0.865$ y $x_{VB}=0,608$.

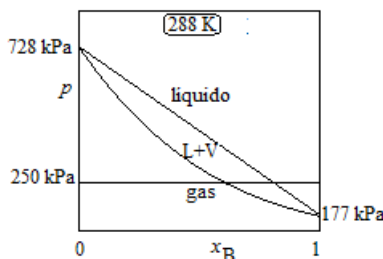


Fig. 1. Diagrama $p-x$ de las mezclas butano-propano a 15 °C.

f) Calcular las fracciones molares en cada fase.

Para una fase, el volumen molar de la mezcla será la media ponderada del de los componentes; e.g. para el líquido, $v_L=x_{LB}v_{LB}+x_{LP}v_{LP}$, o en variables másicas $M_L/\rho_L=x_{LB}M_B/\rho_{LB}+x_{LP}M_P/\rho_{LP}$, que con los valores $M_L=x_{LB}M_B+x_{LP}M_P=0,056$ kg/mol, $\rho_{LB}=602$ kg/m³ y $\rho_{LP}=581$ kg/m³, da $\rho_L=600$ kg/m³, y por tanto el volumen de la fase líquida ligeramente mayor que el calculado como butano puro, $V_L=m_L/\rho_L=16,7$ L. Conocidos los volúmenes y las composiciones podemos calcular la cantidad de sustancia total en cada fase, $n_L=m_L/M_L=10/0,0056=179$ mol de líquido y $n_V=pV_V/(R_uT)=250\cdot 10^3\cdot 0,0083/(8,3\cdot 288)=0,87$ mol de vapor ($x_{L0}=179/180=0,995$ y $x_{V0}=0,87/180=0,0048$). Las fracciones molares totales serán $x_{01}=x_{v1}x_{v0}+x_{L1}(1-x_{v0})=0,87$ de butano y $x_{02}=0,13$ de propano. Con los datos del NIST sería $x_{v1}=0,68$, $x_{v2}=0,32$, $x_{L1}=0,89$, $x_{L2}=0,11$, $\rho_L=576$ kg/m³, $\rho_V=5,90$ kg/m³, $x_{L0}=0,9954$, $x_{V0}=0,0046$ y $V_L=17,3$ litros.

g) Indicar cómo iría variando la composición con el tiempo al dejar salir gas de la botella.

Como sale más proporción de propano (el más volátil), cada vez queda proporcionalmente más butano dentro, y por tanto la presión de equilibrio irá bajando hasta el límite de butano puro (desde 250 kPa hacia 176 kPa). Este descenso de presión es el que hace que cada vez salga el gas 'con menos fuerza', y no porque cada vez quede menos gas (si fuese butano puro y la transmisión de calor fuese suficiente, el gasto de salida no variaría con la masa interior). Nótese que, como al principio sale más proporción de propano, el gas que sale va teniendo cada vez más densidad, pero la disminución de presión es preponderante. Una botella de butano comercial a 15 °C puede suministrar unos 0,9 kg/h al principio y unos 0,8 kg/h tras una hora de funcionamiento.

h) Calcular el coste energético mínimo para la separación de los componentes que salen, a presión y temperatura atmosféricas.

Costaría $w_{\min} = -R_u T_0 (x_{VP} \ln(x_{VP}) + x_{VB} \ln(x_{VB}))$; i.e. costaría como mínimo 1,6 kJ/mol o 1,6/0,053=30 kJ/kg (unos 9 W para ir separando lo que va saliendo si salen 0,9 kg/h).

A05-SPT-23. MEZCLAS HETEROGÉNEAS REALES. PROPIEDADES COLIGATIVAS

No-idealidad por efecto de la temperatura o la presión

El comportamiento se desvía mucho del ideal cuando nos acercamos a los puntos críticos. Ejemplo:

- Metano, CH_4 , $T_{\text{cr}}=191 \text{ K}$, $p_{\text{cr}}=4,6 \text{ MPa}$.
- Etano, C_2H_6 , $T_{\text{cr}}=305 \text{ K}$, $p_{\text{cr}}=4,9 \text{ MPa}$.

Diagrama de fases p - T de los componentes puros y de una de sus mezclas:

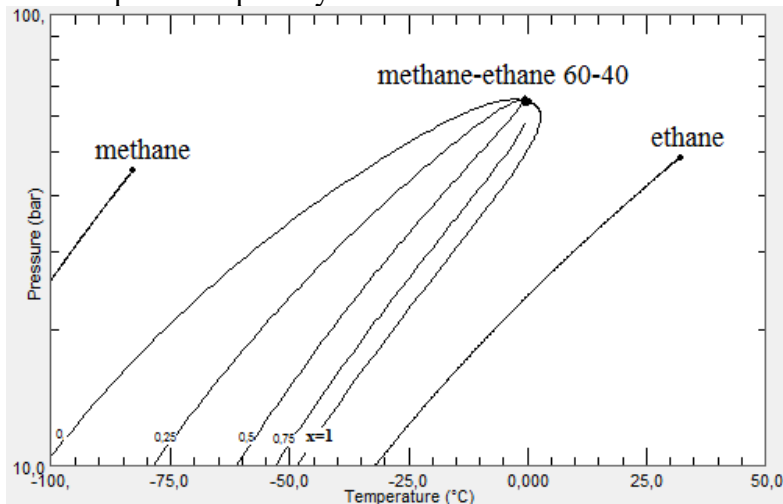


Diagrama de fase T - x a altas presiones:

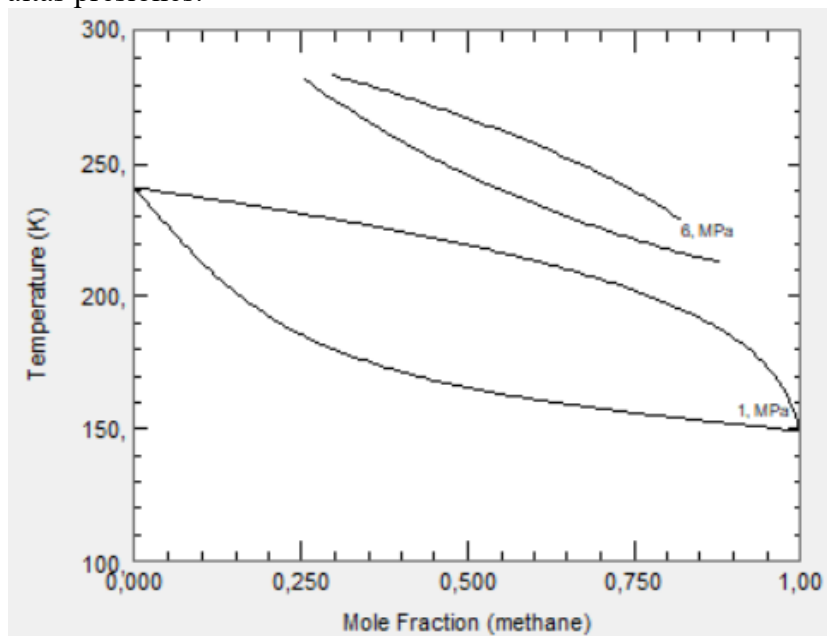
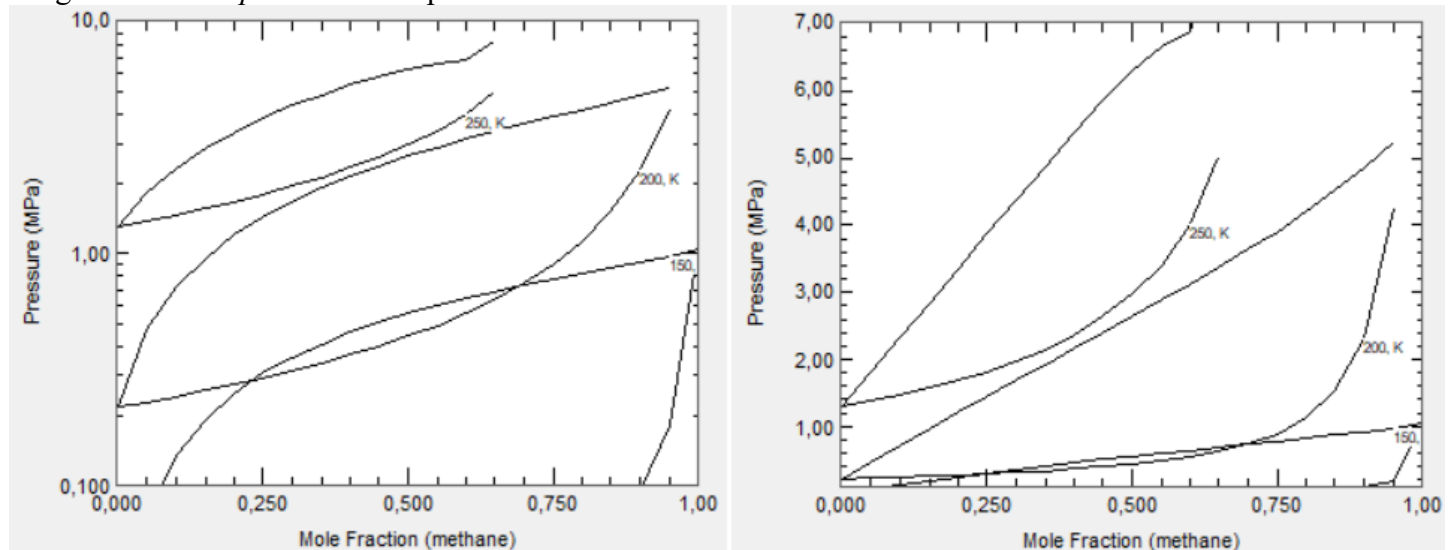
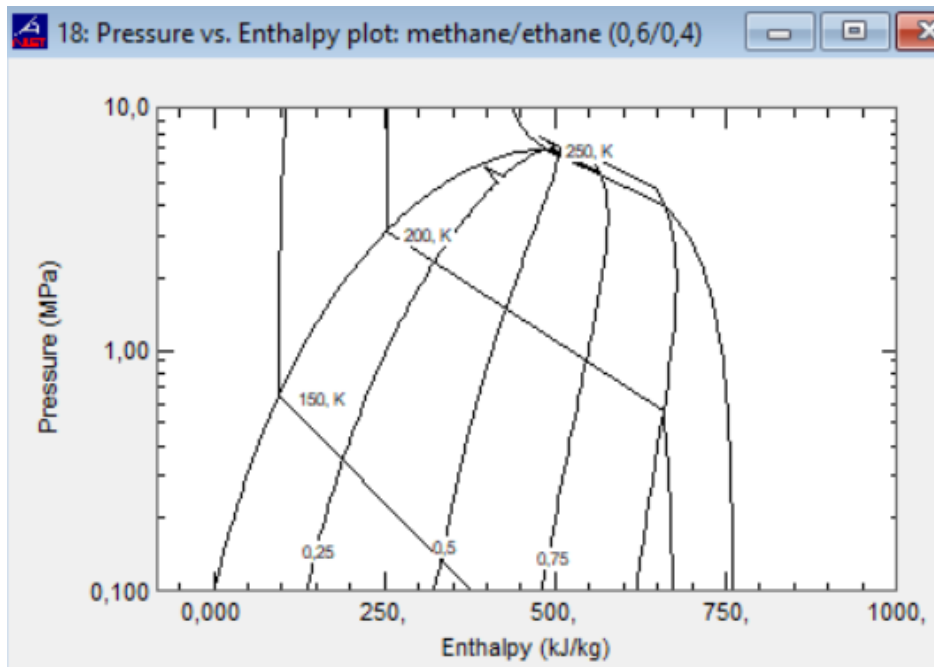


Diagrama de fase p - x a altas temperaturas:

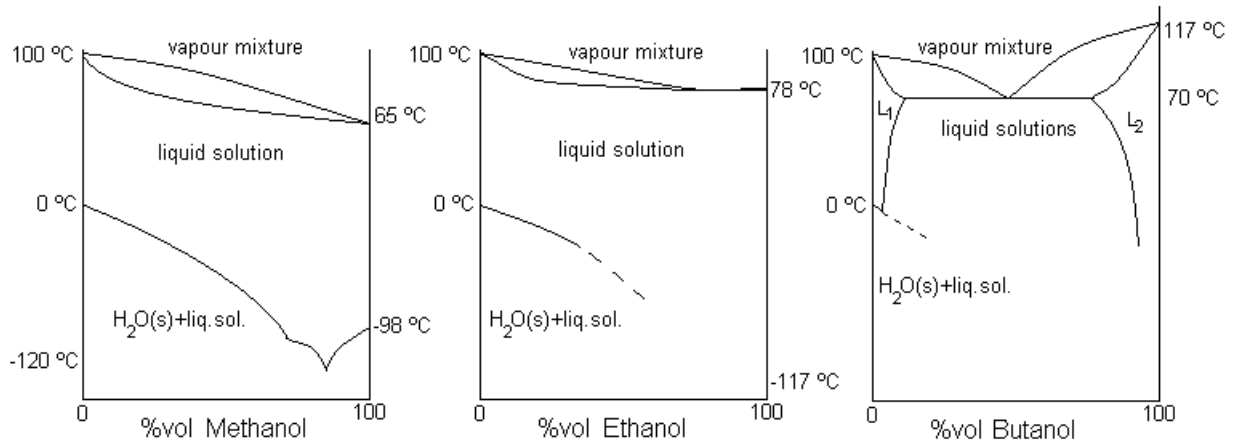


Y como las mezclas no hierven a $T=\text{cte}$ (a $p=\text{cte}$), excepto las [azeotrópicas](#), las isotermas ya no son horizontales en el diagrama p - h :

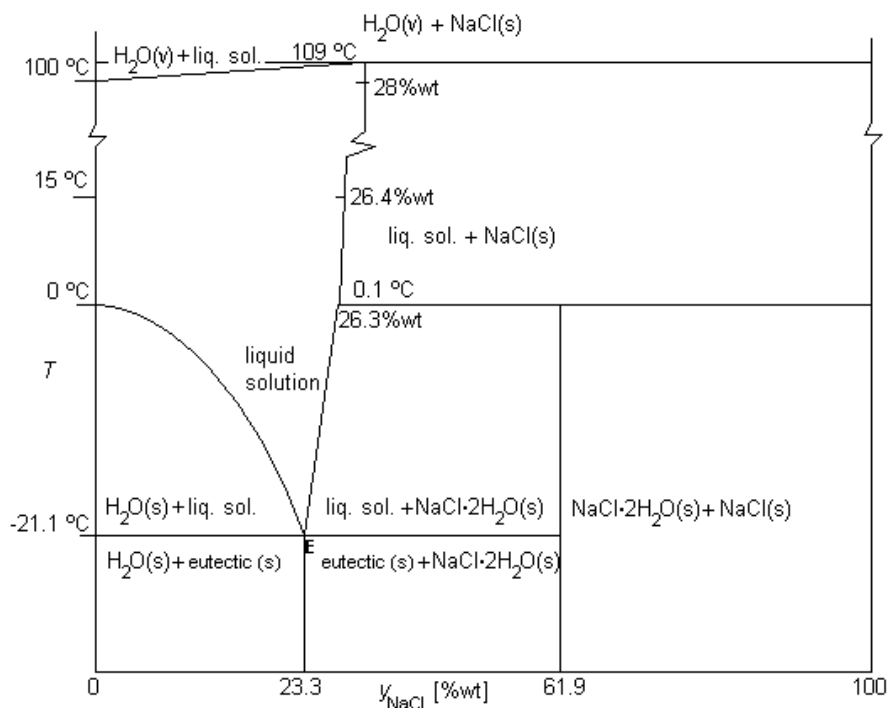


No-idealidad por efecto de la interacción intermolecular

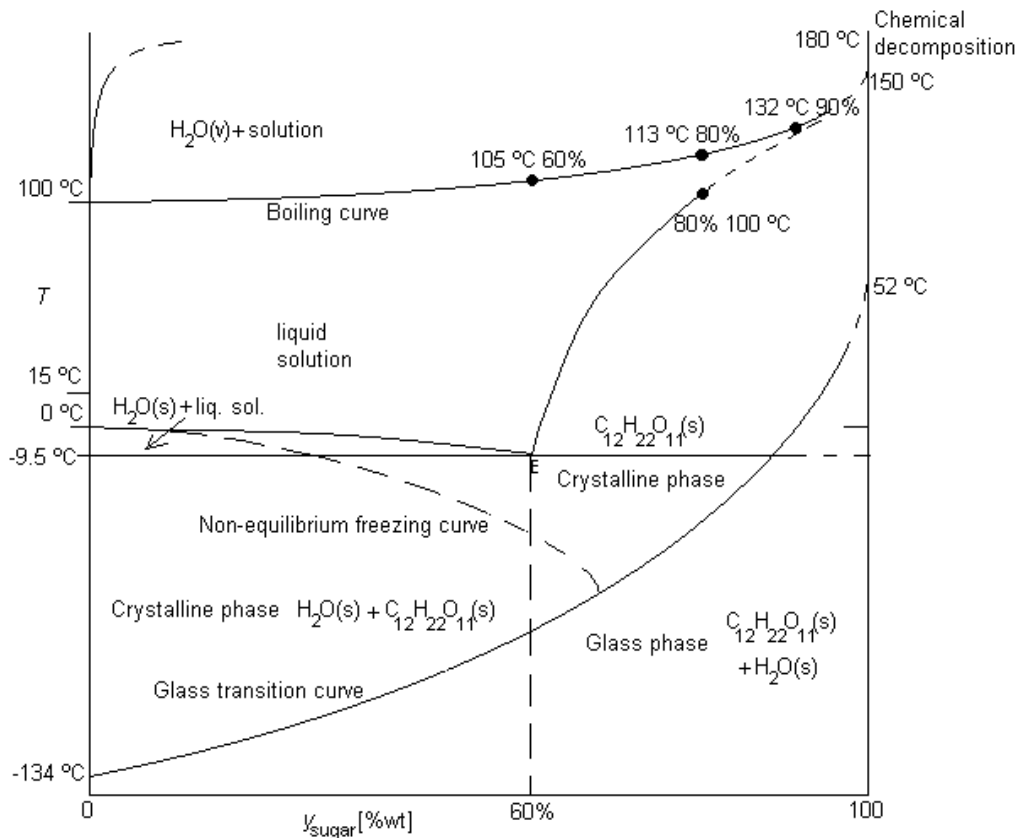
- Agua + alcoholes (mezclas anticongelantes):



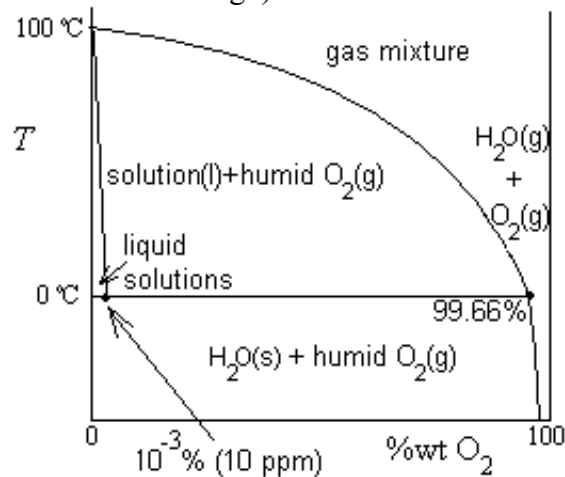
- Agua + sales:



- Agua + azúcar:



- Agua + gases (el aire húmedo se estudia luego):



Equilibrio líquido-sólido no volátil. Solubilidad: $x_{L,s} = K_{s,x}^{dis}(T)$ or $c_{L,s} = K_{s,c}^{dis}(T)$

$$\text{Disolvente: } \mu_{L,dis} = \mu_{V,dis} \Rightarrow x_{V,dis} = \frac{p_{dis}^*(T)}{p} x_{L,dis} = \frac{p_{dis}^*(T)}{p} (1 - x_{L,s})$$

$$\text{soluto: } \mu_{S,s}^* = \mu_{L,s} = \mu_{L,s}^\infty + RT \ln x_{L,s} \Rightarrow \ln x_{L,s} = \frac{-g_{S \rightarrow aq,s}}{RT} \Rightarrow x_{L,s} = K_{s,x}^{dis}(T) \left[\frac{d \ln x_{L,s}}{d(1/T)} = \frac{-h_{S \rightarrow aq,s}}{R} \right]$$

Equilibrio líquido-gas. Solubilidad (Henry): $x_{L,s} = K_{s,xx}^{dis}(T) x_{G,s} \frac{p}{p^\oplus}$ or $\frac{c_{L,s}}{c_{G,s}} = H_s(T)$ or $\rho_{L,s} = S_s(T) p_{G,s}$

Ej. CO₂ en H₂O a 15 °C, $S=20 \cdot 10^{-6}$ (kg/m³)/Pa=2 (g/L)/bar, $H=1,1$ (mol/m³)/(mol/m³), $H_{N_2}=0,018$, $H_{O_2}=0,036$.

$$\text{Disolvente: } \mu_{L,dis} = \mu_{V,dis} \Rightarrow x_{V,dis} = \frac{p_{dis}^*(T)}{p} x_{L,dis} = \frac{p_{dis}^*(T)}{p} (1 - x_{L,s})$$

$$\text{soluto: } \mu_{G,s} = \mu_{L,s} = \mu_{L,s}^\infty + RT \ln x_{L,s} = \mu_{G,s}^\oplus + RT \ln \frac{x_{L,s} p^\oplus}{x_{G,s} p} \Rightarrow \ln \frac{x_{L,s} p^\oplus}{x_{G,s} p} = \frac{-g_{G \rightarrow aq,s}}{RT} = \ln K_{s,xx}^{dis}(T)$$

Propiedades coligativas:

Presión de gases ideales: $p = (\sum n_i)RT/V$

Presión de vapor con soluto en mezcla ideal (Ec. Raoult en presión parcial): $p = \sum x_{v,i}p = \sum (x_{L,i}p_i^*(T))$.

Presión de vapor con soluto-no-volátil: $p_v = p_v^*(1 - x_s)$. Sobre el mar $\phi_{\max}=98\%$.

Temperatura de ebullición con soluto-no-volátil: $T_b = T_b^* + \frac{RT_b^{*2}}{h_{LV}}x_s$. Agua: 0,52 °C/(mol/L).

Temperatura de congelación con soluto (volátil o no volátil): $T_f = T_f^* - \frac{RT_f^{*2}}{h_{SL}}x_s$. Agua: -1,86 °C/(mol/L).

Presión osmótica: $p = p^* + \frac{n_sRT}{V}$. Agua de mar: $p=2.7$ MPa (270 m col.agua) $\Rightarrow w_{\min}=2.7$ MJ/m³=2.7 c€/m³.

(desalinización por ósmosis inversa, OI.)

Coste de la desalinización de agua de mar

Desalinizar (quitar la sal del agua). Desalar (quitar la sal de algo, o quitar las alas). Desalación (acción y efecto de desalar).

Quitar la sal del agua no es sinónimo de separar el agua salada en sal y agua dulce. Lo normal es extraer un poco de agua fresca (<500 ppm según la World Health Organization, WHO) y tirar el resto de agua (más salina que antes). El agua de mar tiene $y=35$ g/kg de sales.

El coste por OI (reverse osmosis, RO) depende de la concentración de sales. Requiere pre-tratamiento, y deja un poco de sal (la desalinización por destilación no depende de la concentración, ni deja sales, pero consume mucho calor. Las plantas primeras de OI (de los 1970s y 1980s) consumían 20..25 MJ/m³, pero las modernas con recuperación de trabajo sólo 10 MJ/m³. La diferente tarifa eléctrica hace que funcionar a tope por la noche y a media carga durante el día. El coste actual es de unos 0,5 €/m³ (la mitad por coste de la electricidad de las bombas de >5 MPa, y la otra mitad por amortización y mantenimiento).

El problema es que para agua de boca un coste de 0,5 €/m³ es barato (en Madrid nos cobran a más de 1 €/m³, la mayor parte por la depuración de las aguas residuales). Pero el consumo doméstico sólo es un 20% del total. Otro 10% de agua para la industria también es asumible, pero el 70% del consumo agrícola está habituado a agua de río, o de presas cercanas, o incluso de trasvase (cobran a 0,20 €/m³), y precios por encima de 0,3 €/m³ no son asumibles (i.e. no son actualmente competitivos).

Beber agua salada deshidrata mucho. Sólo las anguilas y salmones pueden cambiar de agua de río a agua de mar (varían su concentración salina), pues el pez de mar explota en agua dulce y el de agua dulce muere deshidratado en el agua de mar. Beber agua de mar aumentará la osmolaridad de la sangre, lo que hace que el agua se mueva de todas las demás células del cuerpo al torrente sanguíneo, y que los riñones eliminen el exceso de volumen y las sales del plasma produciendo más orina. Esto hace que las células se encojan y funcionen mal. Como resultado, los músculos se debilitan y duelen, el corazón late irregularmente y la mente divaga.

A06-SEP-29. MEZCLAS DE AIRE Y AGUA. AIRE HÚMEDO. MEDIDAS DE LA HUMEDAD

HIGROMETRÍA (Higro=*moist*=un poco mojado). PSICROMETRÍA (Psicro=*cool*).

- ¿Por qué si te mojas te da frío? Sol. Por enfriamiento evaporativo (1ª sesión de lab.)
- ¿De qué color es el vapor de agua? Sol.: Transparente, como la mayoría de los fluidos homogéneos. Las nubes de 'humo blanco' de las 'chimeneas' de las centrales nucleares no son más que agua pura.

En la atmósfera terrestre solo hay un 0,3 % en masa de H₂O (incluyendo todas las nubes). Si toda fuese líquida daría para una capa de 30 mm de espesor sobre la Tierra (30 L/m², como dicen los meteorólogos).

- ¿Qué espesor de aire, con la densidad del aire a nivel del mar, daría los 100 kPa de la atmósfera infinita? Sol. $\Delta p = \rho g \Delta z$, $\Delta z = 10^5 / (1 \cdot 10) = 10$ km. Sobre 1 cm² a nivel del mar hay 1 kg de aire; a 5,6 km ya solo 0,5 kg.

Parece mentira, pero ese 0,3 % en masa de agua en el aire controla la meteorología (Gr. *meteoro*=fenómenos celestes; en Marte sólo hay viento con polvo). Aunque no nos debería de extrañar, pues la Naturaleza se muestra a veces muy sensible, e.g. una concentración de 280 ppm molar de CO₂ en aire mantiene los océanos líquidos y una T_{amb} agradable mientras que los 415 ppm actuales están causando un cambio climático mundial; una salinidad del 3,5 % en masa controla las corrientes oceánicas; una chispa de 1 mJ (1 MJ de luz cuesta 2 c€) es capaz de causar una explosión en mezclas combustibles, etc.

Modelo de aire húmedo

Aire puede referirse (DLE) a gas (N₂, O₂... ¿Ar, H₂O, CO₂?), atmósfera (gas con aerosoles), viento (aire en movimiento), apariencia, vanidad, canción...

Aquí supondremos Aire = aire húmedo (AH; ¡ojo! (En. AH=absolute humidity; En. moisture=air moisture, or other moistures). Y AH=a+v (a=aire seco; v=vapor de agua). Solo usamos x_v ($x_a=1-x_v$). $x_v \equiv \frac{n_v}{n_a + n_v}$.

La mezcla gaseosa (homogénea) de AH sí es ideal ($V=V_a+V_v$, $H=H_a+H_v$), y $V=3$ (p, T, x_v).

La mezcla líquida (homogénea) a+w no es ideal, y la mezcla bifásica tampoco:

- Si la mezcla líquida H₂O/O₂ fuese ideal, en sat. a 100 kPa y 25 °C, habría 1600 ppm_mol de O₂ en fase liq, (por Raoult, pero sólo hay 23 ppm_mol=42 g/m³).
- Si la mezcla líquida H₂O/N₂ fuese ideal, en sat. a 100 kPa y 25 °C, habría 1300 ppm_mol de N₂ en fase liq, (por Raoult, pero sólo hay 11 ppm_mol=17 g/m³).
- En la mezcla líquida H₂O/N₂/O₂ en equilibrio con aire a 100 kPa y 25 °C, en la fase gaseosa hay $x_{N_2}=0,77$, $x_{O_2}=0,20$, y $x_{H_2O}=0,03$, y en la fase líquida hay 8,5 ppm_mol=13 g/m³ de N₂, 4,5 ppm_mol=8,5 g/m³ de O₂, y 997 kg/m³ de H₂O; i.e. el O₂ contenido en el agua saturada con aire a 25 °C y 100 kPa es $x_{O_2}=0,00045$ %, $y_{O_2}=0,00085$ %, pero lo que suele medirse es el porcentaje de saturación, SaO₂.

El CO₂ se disuelve casi 100 veces más (en masa) que el N₂, pero tampoco es ideal. Raoult daría 15 000 ppm_mol en fase líquida, pero sólo hay 580 ppm_mol=1,5 kg/m³ a 25 °C y 100 kPa.

Mezclas heterogéneas de aire y agua, i.e. AH en equilibrio con agua condensada (líquida o sólida) sin solutos.

Saturación: $\frac{x_{v,sat}}{1} = \frac{p^*(T)}{p}$. En términos de presiones parciales $p_{pv} \equiv x_v p$, $p_{pvsat} = p_v^*(T)$.

$$p^*(T): \left. \frac{dp}{dT} \right|_{sat} = \frac{h_v - h_L}{T(v_v - v_L)} \rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{-h_{LV}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad \ln\left(\frac{p}{p_u}\right) = A - \frac{B}{\frac{T}{T_u} + C} \Leftrightarrow \frac{T}{T_u} = \frac{B}{A - \ln\left(\frac{p}{p_u}\right)} - C$$

Volviendo al estudio de la fase gaseosa:

- Humedad relativa (HR; En. RH): $\phi \equiv \frac{x_v}{x_{v,sat}}$. En términos de presiones parciales, $\phi = p_{pv}/p_{pvsat}$. Como para

$T > T_v(p)$ no puede haber equilibrio bifásico, no vale lo de la ϕ (tampoco para $p < p_v(T)$). AEMET.

- Humedad absoluta (o específica, o razón de mezcla másica, *or humidity ratio, or moisture content*):

$$w \equiv \frac{m_v}{m_a} = \frac{n_v M_v}{n_a M_a} = \frac{M_v}{M_a} \frac{n_v}{n_a + n_v - n_v} = \frac{M_{va}}{x_v - 1} = \frac{M_{va}}{\phi p^*(T) - 1}$$

¿Por qué dividir por la masa de aire seco y no la total? Sol. Por conveniencia: 'a' es conservativo.

Temperatura de rocío (T_{dew}) es la que alcanzaría una masa de aire al ir enfriándose a $p=\text{cte}$ y $w=\text{cte}$ hasta que se saturase ($\phi=1$). Se sobreentiende que $T_{dew} > T_{freeze}$ (i.e. $T_{dew} > 0$ °C; i.e. se forman gotitas de agua, que pueden escurrir). Escarcha (*frost*). Acreción de hielo en superficies frías expuestas a aire húmedo (requiere $T_{wall} < T_{freeze}$ y $T_{dew} < T_{freeze}$). Al principio, los cristales de escarcha que se depositan en la superficie actúan como aletas y pueden mejorar la transferencia de calor, pero cuando se forma una capa de escarcha continua, la transferencia de calor disminuye (debido al aire atrapado) y el hielo puede bloquear o cambiar el flujo de fluido. ([Aircraft-EPS](#)).

$$p^*(T_{dew}) = \phi p^*(T) \Rightarrow \frac{T_{dew}}{T_u} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{T}{T_u} + C} - \frac{\ln \phi}{B}} - C, \quad \ln \phi \approx \frac{h_{LV}}{R} \frac{T_{dew} - T}{T^2} \approx \frac{T_{dew} - T}{16 \text{ K}} \xrightarrow{\phi > 0.5} T_{dew} - T = (16 \text{ K})(\phi - 1)$$

Densidad: $\rho = p(x_a M_a + x_v M_v) / (R_u T) = \rho_a(x_a + x_v M_{va}) = \rho_a[1 - (1 - M_{va})\phi p^*/p] \approx \rho_a$,

Relaciones de humedad:

$$x_v = \frac{1}{\frac{M_{va}}{w} + 1} = \frac{\phi p^*(T)}{p}, \quad \phi \equiv \frac{x_v}{x_{v,sat}} = \frac{x_v p}{p^*(T)} = \frac{p^*(T)}{\frac{M_{va}}{w} + 1} = \exp\left[\frac{h_{LV}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{dew}}\right)\right] \approx \frac{w}{w_{sat}}, \quad w = \frac{M_{va}}{\phi p^*(T) - 1} = \frac{M_{va}}{x_v - 1}$$

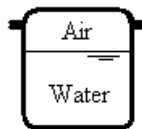
Ejercicio. En un día seco y caluroso en Madrid se registraron los siguientes datos meteorológicos: $T=40$ °C, $\phi=30$ % HR, $p=93$ kPa (930 hPa). Se pide:

- Humedad absoluta. Sol. $w=0,015$ (15 g/kg). $15,1$ g/kg \rightarrow $15,6$ g/m³.
- Temperatura de rocío. Sol. $T_{dew}=18,9$ °C.
- Temperatura de bulbo húmedo. Sol. $T_{wet}=24,4$ °C.
- Densidad del aire seco y del aire húmedo. Sol. $\rho_{seco}=1,036$ kg/m³, $\rho=1,027$ kg/m³.

Ejercicio (P-8.6). En la etapa previa de una planta de licuación de aire, se comprime aire ambiente a 25 °C, 100 kPa y 50% de humedad hasta 10 MPa, y se deja enfriar. Calcular la cantidad de agua que condensa.

Sol. $w_1=10$ g/kg, $w_2=0,2$ g/kg, luego condensan 9,8 g de agua por cada kg de aire (seco).

P-8.2. Calentamiento bifásico a $V=\text{cte}$.



En un recipiente de 5 litros, en una atmósfera a 90 kPa, 27 °C y 50% de humedad relativa, se vierten 3 litros de agua y a continuación se cierra herméticamente. Se pide:

- Calcular la cantidad de vapor de agua en el instante inicial y en el equilibrio final.

Inicialmente, en los 2 L de aire encerrado, hay 72 milimoles en total ($n_{v1}=1,4$ mmol de vapor y el resto de aire seco). Al alcanzarse el equilibrio líquido-vapor (supondremos variación de volumen y de presión despreciables) hay el doble de vapor, $n_{v2}=2,9$ mmol (pasa de $w_1=13$ g/kg a $w_2=26$ g/kg). Puede comprobarse que $\Delta V_{liq}=27$ mm³ (9 ppm; inmedible) y $\Delta p_{12}=1,8$ kPa (2 %; fácilmente medible).

- Calcular el calor intercambiado con el exterior.

Considerando el contenido total, el incremento de energía lo podemos separar en tres partes: la del líquido que queda líquido, la del que se vaporiza, y la de los gases iniciales. Por tanto $Q_{12}=\Delta U_{12}\approx\Delta H_{12}=M_w\Delta n_v h_{LV}=0,018\cdot 1,4\cdot 10^{-3}\cdot 2,4\cdot 10^6=58\text{ J}$.

c) Calcular la producción de entropía en el proceso.

Será la diferencia de entropías de mezclado (respecto a los gases sin mezclar, $S_{\text{mix}}=-Rn\sum x_i\ln x_i$). Nótese que no se genera entropía en la vaporización a temperatura ambiente, pues el incremento de entropía del H_2O se compensa con la disminución de entropía del entorno en este caso. $S_{\text{gen}}=-R[(n_a+n_{v2})\sum x_i\ln x_i-(n_a+n_{v1})\sum x_i\ln x_i]$.

d) Posteriormente se calienta el recipiente hasta que la presión interior alcanza los 450 kPa. Suponiendo que el nivel de líquido apenas varía, calcular la temperatura alcanzada y la masa de agua evaporada.

Hay 2 incógnitas, T_3 y n_{v3} , y tenemos estas 2 ecuaciones: mezcla de gases ideales, $p_3V_G=(n_a+n_{v3})R_uT_3$, y equilibrio bifásico, $n_{v3}/(n_a+n_{v3})=p^*(T_3)/p_3$, cuya solución es $T_3=410\text{ K}=137\text{ °C}$ y $n_{v3}=0,19\text{ mol}$. Nótese que el agua a 450 kPa no hierve hasta $421\text{ K}=148\text{ °C}$.

NOTA. Aunque sólo se evaporan 3,4 g de agua, la suposición de nivel fijo no es tan buena, pues los 3 litros de líquido se dilatarían bastante de 27 °C hasta 137 °C (del orden del 7%).

e) Calcular el calor comunicado

Basta considerar el de calentar el líquido, $Q_{23}=mc(T_3-T_2)=1,4\text{ MJ}$; el de vaporización de la masa que pasa de líquido a T_0 a vapor a T_3 sería $Q_{\text{vap}}=\Delta H_{12}=M_w\Delta n_v h_{LV}=8\text{ kJ}$ (<1 %).

A07-SEP-30. TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA Y DE BULBO HÚMEDO

Al estudiar las mezclas de aire húmedo, conviene usar variables por unidad de masa de aire seco (y no de mezcla), como se ha hecho para $w \equiv m_v/m_a$, y ahora se va a hacer para la entalpía, $h(T,p,w) \equiv H/m_a = (H_a + H_v)/m_a = h_a(T,p) + w h_v(T,p)$, i.e.:

Entalpía del aire húmedo por unidad de masa de aire seco

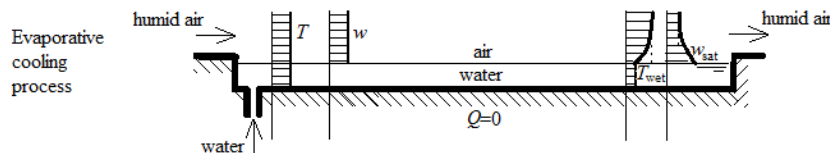
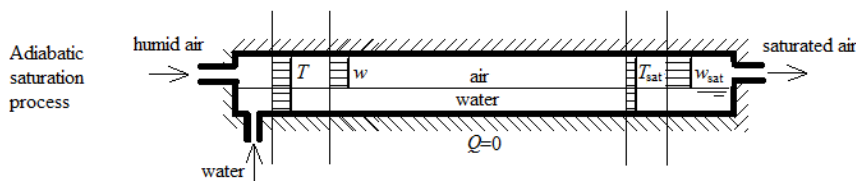
$$h \equiv \frac{H}{m_a} = c_{pa} (T - T_0) + w [h_{LV0} + c_{pv} (T - T_0)]$$

donde se elige como referencia $h=0$ para $T_0=0$ °C tanto para el aire seco como para el agua líquida. Nótese que la referencia no es un estado de equilibrio (si se mezclan aire seco y agua líquida a 0 °C puede obtenerse exergía); con esa referencia, el aire húmedo saturado a 0 °C (que sí estaría en equilibrio con el agua a 0 °C) tiene una entalpía $h = w h_{LV0} = 0,0037 \cdot 2500 = 9,3$ kJ/kg, donde la w se ha obtenido de $w = M_{va} p^*/(p - p^*) = 0,622 \cdot 0,6 / (100 - 0,6) = 0,0037$ (3,7 g/kg).

Dado un estado higrométrico (p, T, ϕ) se llama temperatura de saturación adiabática, T_{wet} , a la que alcanzaría un flujo de aire al enfriarse por contacto directo con un flujo de agua líquida tal que, entrando ambas corrientes a la misma temperatura en un humidificador a $p = \text{cte}$ con paredes adiabáticas, salga solo aire saturada ($\phi=1$), en un flujo estacionario. También se puede definir pensando en un humidificador adiabático a $p = \text{cte}$ en el que hay una gran masa de agua a T_{wet} , añadiéndose el agua de aporte también a T_{wet} , y el resultado es prácticamente igual. Por último, también se puede definir T_{wet} como la temperatura que alcanza un termómetro con el bulbo empapado en una pequeña cantidad de agua (mantenida por capilaridad en una mecha) expuesto a una corriente de aire de más de 1 m/s; este proceso de enfriamiento evaporativo no es estacionario (hay que tener cuidado de que la mecha está mojada), pero es el más sencillo de implementar (termómetro de [bulbo húmedo](#)).

$$\frac{dE}{dt} = \dot{H}_1 + \dot{H}_w - \dot{H}_2 \rightarrow m_a h_1 + m_w h_w = m_a h_2 \rightarrow h_1 = h_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow c_{pa} (T_1 - T_0) + \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi_1 p^*(T_1)} - 1} [h_{LV0} + c_{pv} (T_1 - T_0)] = c_{pa} (T_2 - T_0) + \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_2)} - 1} [h_{LV0} + c_{pv} (T_2 - T_0)]$$



[Psicrómetro](#) giratorio, o de honda, o de eslinga, o de carraca.

Si se desprecia $c_{pv} \Delta T$ queda $c_{pa} (T_1 - T_0) + w_1 h_{LV0} = c_{pa} (T_2 - T_0) + w_2 h_{LV0} \rightarrow \phi = \frac{p^*(T_{wet})}{p^*(T)} - \frac{c_{pa} (T - T_{wet})}{M_{va} h_{LV0}} \frac{p}{p^*(T)}$

Velocidad de evaporación: $\frac{\dot{m}_{evap}}{A_{wet}} = \frac{c_0 + c_1 v}{h_{LV}} [p^*(T_{surf}) - \phi p^*(T_\infty)]$, $c_0 = 0,09 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, $c_1 = 0,07$, del orden de 1 mm/día.

El secado con material higroscópico produce un efecto similar, ($h_1 = h_2$), pero opuesto a la humidificación.

Exergía del aire húmedo (por unidad de masa de aire seco), respecto al aire ambiente en condiciones (p_0, T_0, ϕ_0) :

$$\psi = (c_{pa} + w c_{pv}) T_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) + (1 + \bar{w}) R_a T_0 \ln \frac{p}{p_0} + R_a T_0 \left[(1 + \bar{w}) \ln \frac{1 + \bar{w}_0}{1 + \bar{w}} + \bar{w} \ln \frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} \right]$$

donde $\bar{w} \equiv n_v/n_a = w/M_{va}$ es la relación de mezcla molar. Respecto a esa referencia, la exergía de un flujo de agua pura (a T_w , sea líquido o vapor) es: $\psi_w = (h - T_0 s) - R_v T_0 \ln \phi_0 = c_L T_0 \left(\frac{T_w}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_w}{T_0} \right) - R_v T_0 \ln \phi_0$.

AVANCE. Torre húmeda (enfriamiento evaporativo).

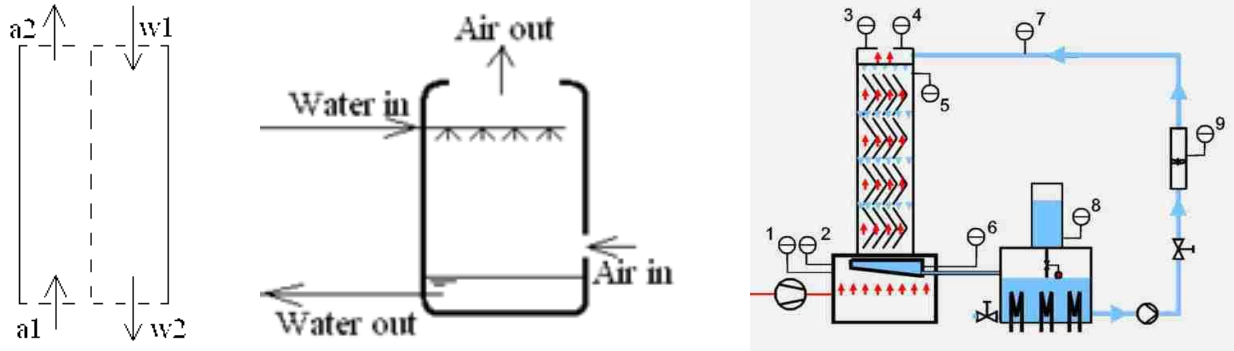


Fig. 1. Torre de refrigeración, i.e. intercambiador de calor (y masa) por contacto directo de los fluidos.

P-8.49. Añadir vapor al aire. A una corriente de 0,1 kg/s de aire a 25 °C, 93 kPa y 50% HR, se le añade un flujo de vapor saturado a 93 kPa de 0,001 kg/s. Se pide:

a) Temperaturas de rocío y de bulbo húmedo de la atmósfera.

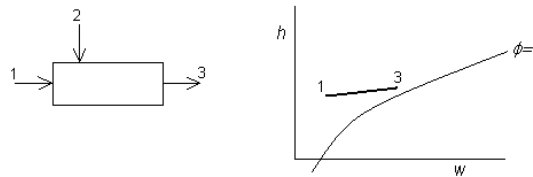


Fig. 2. Esquema del proceso.

$$\text{Temperatura de rocío, } p^*(T_{\text{dew}}) = \phi p^*(T) \rightarrow \ln \frac{p^*(T_{\text{dew}})}{p_0} = \ln \phi + \ln \frac{p^*(T)}{p_0} \rightarrow A - \frac{B}{T_{\text{dew}} + C} = \ln \phi + A - \frac{B}{T + C}$$

$$\rightarrow \frac{T_{\text{dew}}}{T_0} = \frac{1}{\frac{1}{T + C} - \frac{\ln \phi}{B}} - C = \frac{1}{\frac{1}{\frac{298 \text{ K}}{1 \text{ K}} + (-39)} - \frac{\ln 0.5}{3985}} - (-39) \rightarrow T_{\text{dew}} = 13.8 \text{ °C.}$$

Temperatura de bulbo húmedo, o de saturación adiabática, $h_1 = h_2$. Hay que resolver iterando la ecuación:

$$c_{pa} (T_1 - T_0) + \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi_1 p^*(T_1)} - 1} h_{LV_0} = c_{pa} (T_{\text{wet}} - T_0) + \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_{\text{wet}})} - 1} h_{LV_0}$$

$$(1000 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)})(298 \text{ K} - 273 \text{ K}) + \frac{0.622}{93 \text{ kPa}} (2.5 \text{ MJ/kg}) =$$

$$\frac{0.622}{0.5 \cdot (3.17 \text{ kPa})} (2.5 \text{ MJ/kg})$$

$$= (1000 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)})(T_{\text{wet}} - 273 \text{ K}) + \frac{0.622}{\frac{p}{p^*(T_{\text{wet}})} - 1} (2.5 \text{ MJ/kg})$$

Un buen comienzo para iterar es la temperatura real (o la media entre ella y la de rocío). Más sencillo, pero menos preciso, es la interpolación en el plano Z - T siendo Z el residuo de la ecuación anterior, para la temperatura real y para la temperatura de rocío). El resultado es $T_{\text{wet}} = 17.4 \text{ °C}$. Nota: téngase en cuenta que el procedimiento iterativo

puede divergir si se sigue incorrectamente (por ejemplo, diverge si se resuelve el término lineal en T_{wet} , se le da un valor a T_{wet} en el otro término y el T_{wet} resultante se itera.

b) Condiciones tras el mezclado.

Como parece que se añade poco vapor, empezaremos suponiendo que no condensa, en cuyo caso las ecuaciones son:

$$\text{Balance másico de aire seco: } \dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a3}$$

$$\text{Balance másico de agua: } \dot{m}_1 w_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_{a3} w_3$$

$$\text{Balance energético: } \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_{a3} h_3$$

que se reducen a una ecuación con una sola incógnita, T_3 :

$$c_{pa} (T_1 - T_0) + w_1 h_{LV0} + \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}} h_2 = c_{pa} (T_3 - T_0) + \left(w_1 + \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}} \right) h_{LV0}$$

y que con:

$$w_1 = \frac{0.622}{\frac{93 \text{ kPa}}{0.5 \cdot (3.17 \text{ kPa})} - 1} = 0.011, \quad \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}} = \frac{0.001}{0.1} = 0.01,$$

$$h_1 = c_{pa}(T_1 - T_0) + w_1 h_{LV0} = 1000 \cdot (298 - 273) + 0.011 \cdot 2.5 \cdot 10^6 = 52.5 \text{ kJ/kg},$$

$$h_2 = c_L(T_b - T_0) + h_{LVb} + c_{pv}(T_2 - T_b) = 4200 \cdot (373 - 273) + 2.26 \cdot 10^6 + 2000 \cdot (371 - 373) = 2670 \text{ kJ/kg},$$

nos da $T_3 = 299 \text{ K}$ ($26 \text{ }^\circ\text{C}$). Y ahora calculamos la HR, $\phi = \phi(p, T, w) = 0.88$ para comprobar que no condensa. Si se agregara más vapor de agua, la salida podría estar sobresaturada ([Ej-8.4](#)) y entonces las ecuaciones serían:

$$\text{Balance másico de aire seco: } \dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a3}$$

$$\text{Balance másico de agua: } \dot{m}_1 w_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_{a3} w_3 + \dot{m}_4$$

$$\text{Balance energético: } \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_{a3} h_3 + \dot{m}_4 h_4$$

que ahora se reducen a dos ecuaciones con dos incógnitas, T_3 y \dot{m}_4 , donde ahora sabemos que $\phi_3 = 1$.

Formación de nieblas (y nubes)

Es por saturación de la humedad del aire, que puede ser por

- Adición de agua (humidificación adiabática)
- Mezcla de masas saturantes (vaho, estelas de condensación)
- Disminución de la temperatura (rocío)
- Aumento de presión isoterma (compresión)
- Disminución de presión adiabática (las nubes).

Nieblas (**fog**, vis < 1 km) y neblinas (**mist**, vis > 1 km), y nubes ($z > 1 \text{ km}$). Depende de la cantidad de gotitas. Su tamaño está entre $2 \text{ } \mu\text{m}$ y $200 \text{ } \mu\text{m}$ (si < 1 mm > 0,1 mm llovizna, > 0,5 mm lluvia).

Formación de niebla dentro del avión

- En tierra, en climas cálidos y húmedos, antes del despegue, cuando el aire frío y seco del aire acondicionado de la aeronave ([ACM](#)) se mezcla con el aire húmedo en la cabina, puede causar condensación de agua (varios vuelos se han cancelado y muchos más retrasados; desaparece después de 15..20 min)
- En crucero, ante una despresurización repentina (se tiene unos 30 s de conciencia → póngase la máscara, primero).

$$h_v = h_{ref,L0} + h_{LV0} + c_{pv}(T - T_{ref}) = h_{ref,L0} + c_L(T_b - T_{ref}) + h_{LVb} + c_{pv}(T - T_b)$$

e.g. $h_v(50 \text{ }^\circ\text{C})$?

$$1^a h_v(50 \text{ }^\circ\text{C}) = 0 + 2500 + 1,9 \cdot (50 - 0) = 2595 \text{ kJ/kg. } 2^a h_v(50 \text{ }^\circ\text{C}) = 0 + 4,2 \cdot (100 - 0) + 2260 + 1,9 \cdot (50 - 100) = 2585 \text{ kJ/kg.}$$

A08-OCT-06. DIAGRAMAS PSICROMÉTRICOS. PROCESOS

La representación gráfica de las propiedades del aire húmedo puede ayudar a visualizar los procesos, e incluso se ha usado en el siglo XX para resolver gráficamente problemas sin tener que realizar cada vez cálculos que, como en el caso de la temperatura de bulbo húmedo, requieren resolver numéricamente ecuaciones implícitas.

Como el estado del aire húmedo es trivariante, (p, T, ϕ) , se necesitarían diagramas tridimensionales, por lo que en la práctica se recurre a hacer diagramas bidimensionales a presión fija (además, como las presiones de interés suelen ser próximas a la atmosférica, suele bastar con el [diagrama psicrométrico](#) a 100 kPa. Aún más; si se representa en lugar de la humedad relativa ϕ el cociente ϕ/p , y en lugar de la densidad ρ la relación ρ/p , el diagrama es único y válido para cualquier presión.

La forma más usada del diagrama psicrométrico es la propuesta por el ingeniero norteamericano Willis Carrier en 1904, que tiene la temperatura en abscisas y la humedad absoluta en ordenadas. Pero en la práctica de la ingeniería en Europa se popularizó la forma propuesta por el profesor alemán Richard Mollier en 1923, que usa la humedad absoluta en abscisas y la entalpía en ordenadas, el cual tiene la ventaja de que ambas coordenadas son variables extensivas y permiten hacer cálculos gráficos directamente sobre el diagrama. El inconveniente de este diagrama de Mollier del aire húmedo es que debe utilizar ordenadas oblicuas para mejor aprovechar el papel. Como actualmente ya no se hacen cálculos gráficos, no se justifica esa ventaja. NOTA: no confundir este diagrama de Mollier para el aire húmedo con el diagrama de Mollier para el vapor de agua puro (el diagrama $h-s$ del H_2O), que también fue usado durante el siglo XX para hacer cálculos gráficos; actualmente solo se usan los diagramas $p-h$ para las propiedades de sustancias puras, incluida el H_2O .

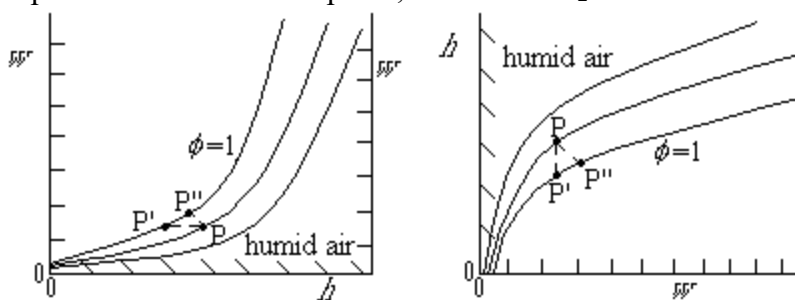
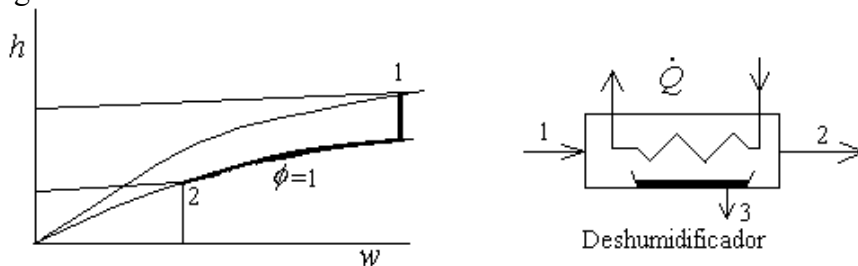


Fig. 1. Las dos versiones del diagrama psicrométrico, la de Carrier, originariamente en coordenadas $w-T$, cambiadas a $w-h$ por ASHRAE en 1961, y la de Mollier, en coordenadas $h-w$, mostrando un estado higrométrico P y su correspondiente punto de rocío P', y de saturación adiabática P'' (bulbo húmedo).

P-8.21. AA. Determinar el calor a extraer de una corriente de aire húmedo de 0,5 kg/s a 30 °C, 95 kPa y 90 % de humedad, para que salga a 10 °C.

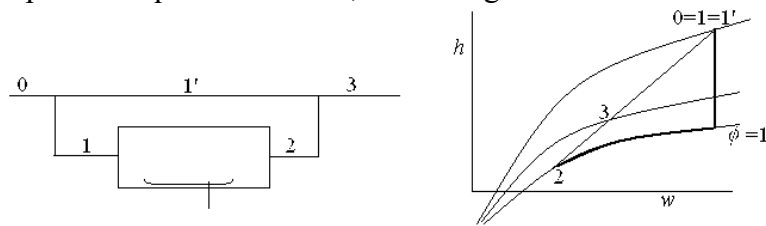


$$p^*(T_{\text{dew}}) = \phi p^*(T) \Rightarrow \frac{T_{\text{dew}}}{T_u} = \frac{1}{\frac{1}{T} + C} - \frac{\ln \phi}{B}, \quad h = c_{pa}(T - T_0) + w[h_{LV0} + c_{pv}(T - T_0)]$$

Previsiblemente, condensará. La humedad es $w=26$ g/kg, y la temperatura de rocío es $T_{\text{dew}}=28$ °C, luego, efectivamente, condensa enseguida. El calor a extraer es $\dot{Q}_{12} = \dot{m}_a (h_1 - h_2) = 33$ kW (si no condensara sería $\dot{Q}_{12} = \dot{m}_a (h_1 - h_2) = \dot{m} c_p (T_1 - T_2) = 0,5 \cdot 1 \cdot (30 - 10) = 10$ kW).

P-8.63 (baipás=*bypass*). Para un acondicionamiento de aire en verano, se quiere pasar 1 kg/s de aire ambiente, que está a 36 °C y 30 % HR, hasta 20 °C y 60 % HR. Para ello se va a dividir el flujo de aire en dos partes, enfriando una de ellas con una máquina frigorífica y mezclándolas después. Se pide:

a) Hacer un esquema de los procesos que sufre el aire, en un diagrama $h-w$.



b) Determinar las temperaturas de rocío y de bulbo húmedo del ambiente.

De $p^*(T_{\text{dew}}) = \phi p^*(T)$, $T_{\text{dew}}=15$ °C, y de $h_1=h_2$, $T_{\text{wet}}=22$ °C.

c) Determinar la humedad absoluta y la entalpía del aire antes y después de acondicionarlo.

A la entrada, $T_0=T_1=36$ °C $p^*=5,9$ kPa, $w_0=w_1=11$ g/kg, y $h_0=h_1=65$ kJ/kg. A la salida, $T_3=20$ °C $p^*=2,3$ kPa, $w_3=8,9$ g/kg, y $h_3=42,4$ kJ/kg; i.e. entra con 11 g/kg y 65 kJ/kg, y debe salir con 9 g/kg y 42 kJ/kg.

d) Calcular la temperatura a la que hay que enfriar el aire en el refrigerador y el gasto másico de aire que ha de pasar por él.

A la salida estará saturado porque estará condensando. Sea λ la fracción refrigerada que, junto a T_2 , son las incógnitas; las ecuaciones son los balances másico y energético en el mezclador, que por unidad de gasto másico de aire son:

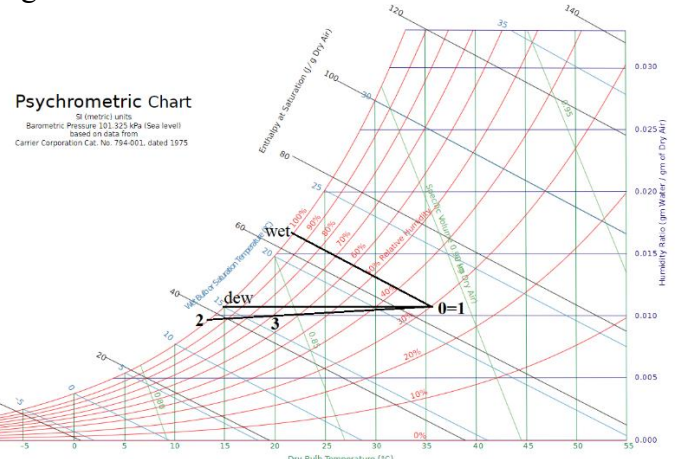
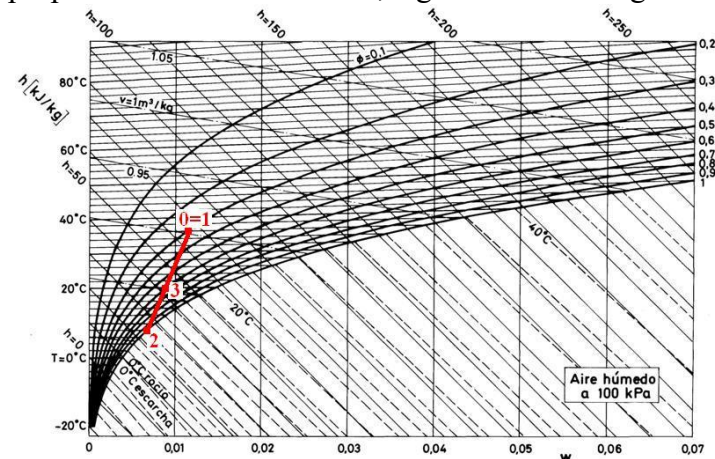
- Balance másico: $\lambda w_2 + (1-\lambda)w_0 = w_3$
- Balance energético: $\lambda h_2 + (1-\lambda)h_0 = h_3$

cuya solución es $T_2=282$ K (9 °C) y $\lambda=0,59$; i.e. hay que separar 0,59 kg/s, enfriarlos hasta 9 °C, y mezclarlos con los otros 0,41 kg/s que estaban a 36 °C. Con el diagrama $h-w$ bastaría haber trazado la recta que une los puntos 1 y 3; el corte con $\phi=1$ da directamente el punto 2 (w_2 y h_2), y λ se calcularía con la regla de la palanca entre los puntos 1, 3 y 2.

e) Determinar el calor a evacuar en el refrigerador.

Será $\dot{Q}_R = \lambda \dot{m}_a (h_1 - h_2) = 22,5$ kW.

Como ya se ha dicho, todo el problema se podría haber resuelto gráficamente mediante el diagrama de propiedades del aire húmedo; e.g. la fracción de gasto a refrigerar sería el cociente de distancias $\langle 13 \rangle / \langle 12 \rangle$.



Recuérdese que el estado del aire húmedo es trivariante, (p, T, ϕ) , y que muchos procesos no son a $p=\text{cte}$ y entonces no son de utilidad estos diagramas.

Ejemplo. ¿A qué presión se saturaría una masa de aire, inicialmente a 25 °C, 100 kPa y 50 % de HR, si sufre una expansión rápida?

Sol. Buscamos la p que haga $\phi=1$ en $\phi = \frac{\frac{p}{p^*(T)}}{\frac{M_{va}}{w} + 1}$, pero al ser un proceso rápido (adiabático→isoentrópico) la T

varía con p según $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$. La w es cte, $w = \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi p^*(T)} - 1} = \frac{0,622}{\frac{100}{0,5 \cdot 3,17} - 1} = 0,0099 = 9,9 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$. Resolviendo en

$$T[\text{K}]: \phi = \frac{\frac{p}{p^*(T)}}{\frac{M_{va}}{w} + 1} = \frac{\frac{p_0}{p^*(T)}}{\frac{M_{va}}{w} + 1} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \frac{100}{\frac{0,622}{0,0099} + 1} \frac{\exp\left[16,54 - \frac{3985}{(T-39)}\right]}{\left(\frac{T}{298}\right)^{0,4}} \rightarrow T=284 \text{ K (12 °C)} \rightarrow p=84,6 \text{ kPa.}$$

[P-8.71 \(cafetera\).](#)

A09-OCT-07. ACONDICIONAMIENTO AMBIENTAL. HUMIDIFICACIÓN Y SECADO

La Termodinámica parece que sólo habla de [HVAC&R \(Heating, Ventilation, Air Conditioning and Refrigeration\)](#), pero en Ingeniería Aeroespacial es mejor [ECLSS \(Environmental Control and Life Support System\)](#). Metabolismo: $C_6H_{12}O_6+6O_2=6CO_2+6H_2O+2805\text{ kJ}$.

$CH_2O+O_2=CO_2+H_2O$ que para 100 W con 16 MJ/kg, da 0.6 kg_F/día, 0.65 kg_{O2}/día, 0.9 kg_{CO2}/día, 0.35 kg_{H2O}/día.

La [ventilación](#) es la renovación del aire en espacios confinados (hoy día pasamos el 80 % del tiempo en interiores), para conseguir que sea respirable (aporte de O₂, eliminación de CO₂ y otros bioefluentes), y control térmico.

En la sensación térmica de confort (UNE 7730) influye, además de la (p, T, ϕ) , la radiación solar, la velocidad del aire, la actividad del individuo, la vestimenta, la aclimatación...

- Confort térmico: $T_{\text{verano}}=24\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ (sólo protesta el 10%), $T_{\text{invierno}}=22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, en ambos casos con $50\pm 10\text{ HR}$ y $v_a < 0,2\text{ m/s}$ (sólo protesta el 10%, pero con 0,4 m/s el 50%).
- Además de la T_{confort} , necesitamos $18 < p_{pO_2}/\text{kPa} < 40$;
 - $p_{O_2} < 18\text{ kPa}$ causa hipoxia (entra poco O₂ a las arterias pulmonares, que deben alcanzar $p_{O_2} > 13\text{ kPa}$). Si se despresuriza un avión a $z=12\text{ km}$ ($p_{\text{amb}}=20\text{ kPa}$, $x_{O_2}=0,21$) $\rightarrow p_{O_2} < 4\text{ kPa}$, en $< 30\text{ s}$ hay que ponerse la mascarilla o se pierde la consciencia.
 - $p_{O_2} < 10\text{ kPa}$ causa anoxia (si la sangre no llega a tener $p_{O_2}=5\text{ kPa}$, muerte). Los trajes espaciales van presurizados a 30 kPa usando O₂ puro ($p_{O_2} < 30\text{ kPa}$ por el H₂O y el CO₂ exhalados).
 - $p_{O_2} > 100\text{ kPa}$, hiperoxia (un ratito revitaliza, pero si dura más de una hora duele el pecho). La oxigenoterapia suele regularse a $p_{O_2}\approx 40\text{ kPa}$.
- Además de T y p_{O_2} confortables, necesitamos $p_{CO_2} < 1\text{ kPa}$; $p_{CO_2} > 10\text{ kPa}$ es fatal en 10 min; $p_{CO_2}=3\text{ kPa}$ ($x_{CO_2}=3\%$) causa hiperventilación (i.e. jadeo para expulsar el CO₂) y náusea. $p_{CO_2}=2\text{ kPa}$ es soportable 1 h, y $p_{CO_2}=0.5\text{ kPa}$ varios meses (e.g. en la ISS). En Madrid tenemos $p_{CO_2}\approx 0.1\text{ kPa}$ (en El Pardo $p_{CO_2}\approx 0.05\text{ kPa}$).
- Además, necesitamos minimizar los gases tóxicos (e.g. CO, NH₃...); $p_{CO} < 10\text{ Pa}$; $p_{CO} > 10\text{ Pa}$ (100 ppm) produce dolor de cabeza ($p_{CO} > 1\text{ kPa}$, i.e. $x_{CO} > 1\%$ es fatal en 1 min, por envenenamiento de la sangre).

Nótese que una persona adulta [respirando](#) normalmente inhala 0,5 L de aire 12 veces por minuto (i.e. $0,5\cdot 12\cdot 1,2/60=0,12\cdot 10^{-3}\text{ kg/s}$), de los cuales consume solo una cuarta parte del oxígeno ($0,23\cdot 0,12\cdot 10^{-3}/4=7\cdot 10^{-6}\text{ kg/s}$), exhalando el resto, más unos $9\cdot 10^{-6}\text{ kg/s}$ de CO₂ y más unos $5\cdot 10^{-6}\text{ kg/s}$ de vapor de agua metabólico. Como se ve, en reposo solo inhalamos $0,5\cdot 12/60=0,1\text{ (L/s)/p}$, y aun es respirable el aire que exhalamos (por eso es practicable la respiración boca a boca en emergencias); el resto, hasta los **5 (L/s)/p** de aire exterior que prescriben las normas, es para arrastrar los gases y partículas de desecho metabólico, para la evacuación eficiente del calor metabólico, y por seguridad (e.g. por si hay que aumentar bruscamente el consumo metabólico; en una respiración profunda se puede inhalar 2 L, y en jadeo se puede llegar a 120 inhalaciones por minuto). Por eso se puede aprovechar una gran parte del aire usado y añadirlo al aire fresco para mejorar el confort (recirculación parcial).

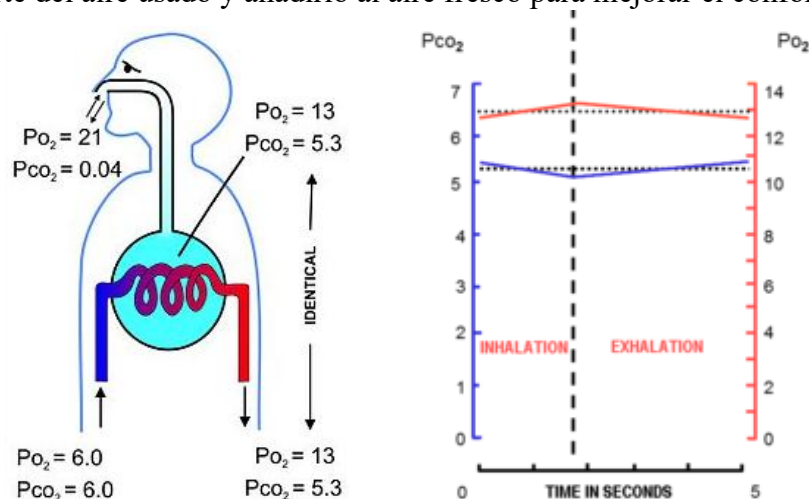


Fig. 1. Cambios en la presión parcial [kPa] en el aire alveolar durante un ciclo respiratorio normal en reposo ([Wiki](#)).

El principal marcador usado para medir la calidad del aire respirable es el CO₂ porque es el bioefluente que más emitimos, 0,006 (L/s)/p en reposo. Regulando la ventilación para que pCO₂<0,1 kPa (x_{CO2}<1000 ppm) suele ser suficiente (hasta 5000 ppm no molestaría, pero así compensamos por los demás bioefluentes), aunque también habrá que monitorizar la concentración de otros gases minoritarios y partículas si se sospecha que hay peligro (e.g. el CO si hay quemadores en el recinto, el HC si hay combustibles cerca...). De ahí sale el caudal de ventilación estándar: BM de CO₂ en el volumen de control de una persona en régimen estacionario, entrando aire con 400 ppm y saliendo con 1000 ppm:

$$\dot{n}_{\text{air}}x_{\text{CO}_2,\text{input}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{gen}} = \dot{n}_{\text{air}}x_{\text{CO}_2,\text{output}} \rightarrow \dot{n}_{\text{air}}0,0004 + 0,006 \frac{\text{L/s}}{\text{p}} = \dot{n}_{\text{air}}0,001 \rightarrow \dot{n}_{\text{air}} = 10 \frac{\text{L/s}}{\text{p}}$$

e.g. en un A320 con 150 p hay que renovar $150 \cdot 10 = 1,5 \text{ m}^3/\text{s}$ de aire, que con $V_{\text{cabin}} = 250 \text{ m}^3$ supone cada 167 s.

¿Por qué es tan inconfortable en verano el sol en el coche pese al AA? Sol. Porque se necesita compensar la radiación con una convección forzada, con $v_a \uparrow$ y $T_a \downarrow (<10 \text{ }^\circ\text{C})$.

No se deben poner los calefactores arriba de las paredes (ni el AA abajo), ni en los pasillos, sino por la periferia (pero sin taparlo con cortinas ni muebles). En verano, a veces basta con mover un poco el aire del habitáculo, sin necesidad de refrigerarlo (aumenta el enfriamiento evaporativo de los ocupantes). En recintos altos, un ventilador de techo no sólo refresca a los ocupantes en verano, sino que en invierno hace recircular el aire caliente que se acumula arriba.

Hay que abrir las ventanas para ventilar, tanto con calefacción como con aire acondicionado, pero sin malgastar. Enseñar que conviene adaptarse un poco a las circunstancias (en verano, estar a 25..26 °C, en manga corta, y en invierno a 20..21 °C, con jersey), no querer comer pescado fresco en regiones alejadas de las masas de agua, ni buscar en el extranjero cosas como las de casa (donde fueres, haz lo que vieres). En verano en Madrid, el AA da $\Delta T_{\text{amb}} \approx 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (efecto de [isla de calor urbana](#)), sobre todo al final de la tarde (hay un desfase por la inercia térmica, como ocurre con el calentamiento solar).

P-8.10 (*summer-AC*). Para el acondicionamiento de verano de un local a 21 °C y 50% de humedad, estando el exterior a 35 °C de bulbo seco y 25 °C de bulbo húmedo, se utiliza un refrigerador para enfriar el aire y saturarlo, y un calentador posterior. Sabiendo que el local recibe 20 kW y que se hace recircular el 80% del aire, el cual sale del local a 25 °C y 45% de humedad, se pide:

- Flujo de aire necesario.
- Estado del aire suministrado al local.
- Potencias de refrigeración y calefacción necesarias.
- Cantidad de agua recibida del local.

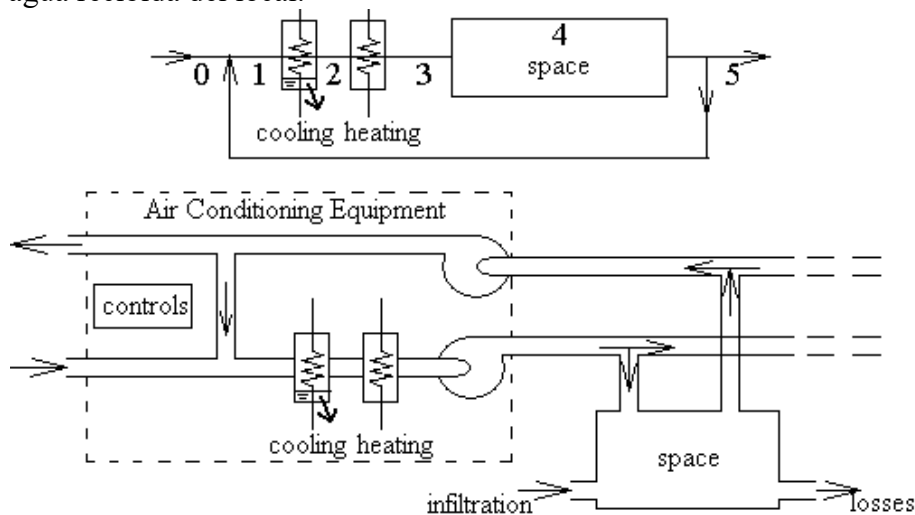


Fig. 1. Esquema de la instalación.

De las temperaturas de bulbo seco y de bulbo húmedo del aire exterior deducimos la HR, $\phi_0=0.46$, bien mirando en la carta psicrométrica, bien resolviendo numéricamente:

$$h_{dry} = h_{wet} \rightarrow c_{pa}(T_{dry} - T_0) + w_{dry}h_{LV0} = c_{pa}(T_{wet} - T_0) + w_{wet}h_{LV0} \rightarrow$$

$$c_{pa}(T_{dry} - T_{wet}) + \left(\frac{\frac{M_{va}}{p} - 1}{\phi_0 \frac{p^*(T_{dry})}{p} - 1} - \frac{\frac{M_{va}}{p} - 1}{\frac{p^*(T_{wet})}{p} - 1} \right) h_{LV0} = 0 \rightarrow$$

$$1000(35 - 25) + \left(\frac{\frac{0.622}{100} - 1}{\phi_0 \frac{5.63}{100} - 1} - \frac{\frac{0.622}{100} - 1}{\frac{1.3.17}{100} - 1} \right) 2.5 \cdot 10^6 = 0 \rightarrow \phi_0 = 0.46$$

y también $w_0=0,016$ y $h_0=78,6$ kJ/kg. De manera similar, a la salida $w_5=0.0090$ y $h_5=48.7$ kJ/kg. La mezcla de un 20% de aire exterior fresco con un 80% de recirculación da $w_1=0.2w_0+0.8w_5=0.011$ y $h_1=0.2h_0+0.8h_5=54.7$ kJ/kg.

A los valores w_1 y h_1 corresponden $T_1=300$ K y $\phi_1=0.46$ mirando la tabla psicrométrica o resolviendo numéricamente:

$$w_1 = \frac{\frac{M_{va}}{p} - 1}{\phi_1 \frac{p^*(T_1)}{p} - 1} \quad \text{and} \quad h_1 = c_{pa}(T_1 - T_0) + w_1 h_{LV0}$$

Para las condiciones promediadas deseadas dadas en la sala, obtenemos $w_4=0.0080$ y $h_4=41.6$ kJ/kg, y del promedio:

$$w_4 = \frac{w_3 + w_5}{2} \quad \text{and} \quad h_4 = \frac{h_3 + h_5}{2}$$

deducimos las condiciones de entrada necesarias: $w_3=0,0067$, $h_3=34,5$ kJ/kg. Nuevamente, al mirar la tabla psicrométrica o al resolver numéricamente las mismas ecuaciones que antes, se obtiene $T_3=290$ K y $\phi_3=0.55$.

El balance de masa y energía de la sala da:

$$\dot{m}_a(w_5 - w_3) = \dot{m}_{w,hall} \quad \text{and} \quad \dot{m}_a(h_5 - h_3) = \dot{Q}_{hall}$$

Con $\dot{Q}_{hall}=20$ kW obtenemos $\dot{m}_a=1,4$ kg/s para el caudal másico de aire que se procesa, y $\dot{m}_{w,hall}=0,003$ kg/s de entrada de agua en la sala para el estado estable (por ejemplo, debido a la respiración y transpiración de materia viva).

La potencia de refrigeración y calefacción necesaria es solo $\dot{Q}_R=1,4 \cdot (54,7-25,2)=41,5$ kW y $\dot{Q}_H=1,4 \cdot (34,5-25,2)=13,1$ kW. Los procesos en el diagrama de Mollier (realmente el diagrama modificado $T-w$, más simple de dibujar) son:

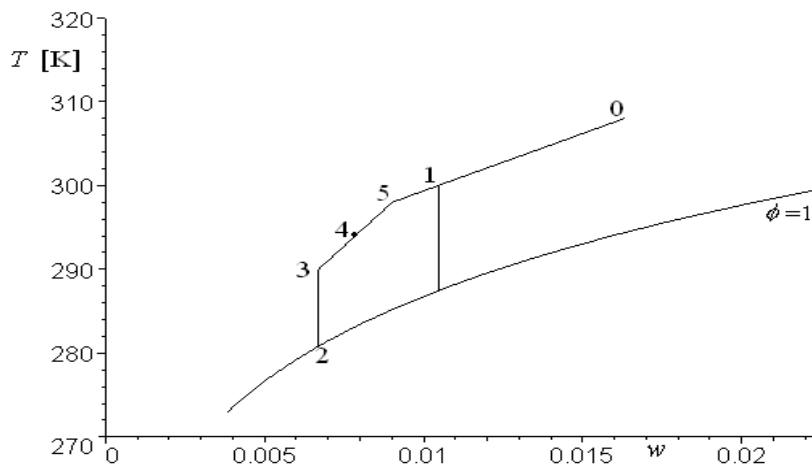
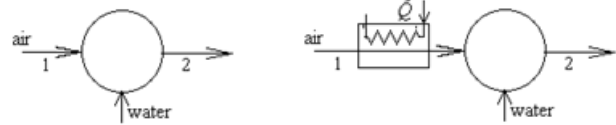


Fig. 2. Los procesos en un diagrama de Mollier.

P-8.22 (ropa), Una secadora de ropa extrae 1 kg de agua por hora de funcionamiento, tomando aire atmosférico a 20 °C, 90 kPa y 40% de humedad y soltándolo saturado a 50 °C. Se pide:

a) Gasto de aire necesario.

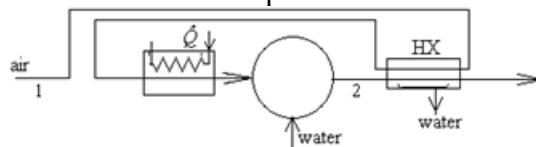


Sol. $\dot{m}_a = \dot{m}_w / (w_2 - w_1) = (1/3,6) / (0,100 - 0,010) = 3 \text{ g/s}$.

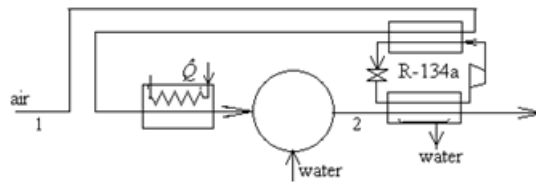
b) Potencia eléctrica necesaria.

Sol. $\dot{W}_{ele} = \dot{m}_a (h_2 - h_1) = 3 \cdot (30 - 3,7) = 0,81 \text{ kW}$. Nótese que no basta calentar el aire hasta 50 °C, sino mucho más, para que con el enfriamiento evaporativo salga a 50 °C; y no se puede hacer esto en una sola pasada, porque la temperatura inicial sería altísima (283 °C) y dañaría la ropa. Nótese también que si no se precalentase el aire, este saldría a la temperatura de bulbo húmedo de entrada, 11,8 °C, y habría que bombear 85 g/s en vez de 3 g/s de aire para llevarse el agua, y todo ello suponiendo que el contacto sea tan bueno que el aire se sature en el interior (superficie de contacto ropa-aire muy grande).

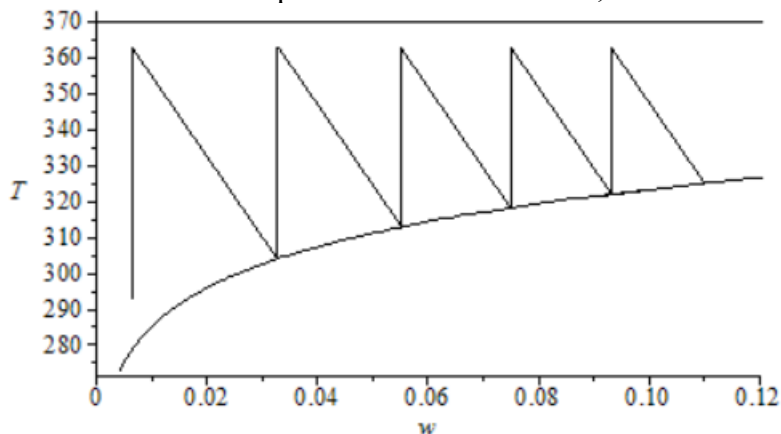
c) Ahorro que supondría el usar un cambiador de calor para calentar el aire de aporte con el de salida.



Con la salida a 50 °C lo máximo sería calentar el aire de entrada hasta 50 °C, y $\dot{Q}_{save} = \dot{m}_a c_p (T_2 - T_1) = 3 \cdot 1 \cdot (50 - 20) = 90 \text{ W}$; no mucho ahorro, un 11 % de los 810 W. En realidad, ni siquiera se puede calentar el aire de entrada hasta 50 °C; analizando el intercambiador a la salida, solo se alcanzarían 48 °C. Sería mucho más eficiente (pero más caro) usar una bomba de calor para calentar el aire de entrada.



d) Suponiendo que el proceso se pudiera aproximarse por una serie de calentamientos de una corriente de aire húmedo hasta 90 °C seguido de enfriamientos por saturación adiabática, calcular el número de etapas requerido.



La secadora aquí descrita es de las de ciclo abierto, en las que se toma aire del local y se devuelve caliente y húmedo, lo cual puede ser un problema si no se evacúa al exterior (además, si el local está acondicionado, se desperdicia mucho aire acondicionado).

Otro tipo de secadora es la de ciclo cerrado, en la que el aire se recicla quitándole calor y humedad en un condensador enfriado por aire o agua ambiente. La eficiencia apenas varía, pero ya no hace falta el conducto de aire al exterior y la secadora se puede enchufar en cualquier parte, o ya no se echa vapor al local, sólo calor, si no se evacuaba al exterior (si se enfría el condensador con agua del grifo, ni siquiera se echa calor).

Se podría también usar radiación de microondas para secar la ropa, aunque no del todo (para evitar que al no absorber las microondas en seco salten chispas).

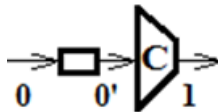
Conviene recordar que en climas secos se puede prescindir de una secadora y usar un tendedero al aire, preferiblemente exterior, ya que si se tiende la ropa en presencia de aire no saturado, se seca sola (y mucho mejor si le da el sol). Si se usa un tendedero móvil interior, conviene ponerlo junto a los radiadores de la calefacción.

En cualquier caso, antes de proceder al secado (de ropa o de cualquier otra cosa), es muy conveniente escurrir el material (con un buen centrifugado queda la ropa casi seca).

A10-OCT-13. ENFRIAMIENTO EVAPORATIVO. TORRES HÚMEDAS

Un [botijo](#) a 30 °C y 40 % de HR logra enfriar el agua de su interior unos 10 °C (i.e. a 20 °C) en apenas una hora. (Un [botijo](#) a 39 °C y 42 % de HR logra enfriar el agua de su interior unos 15 °C (i.e. a 24 °C) en unas 7 horas.)

P-8.69 (Compression cooling). Se quiere comprimir 100 kg/s de aire ambiente en condiciones de 94 kPa, 30 °C y 30% de HR, hasta 1 MPa usando compresores de rendimiento adiabático 0,85. Se pide:



a) Coste energético usando un compresor, y coste energético mínimo termomecánico.

La potencia en una compresión adiabática es $\dot{W} = \dot{m}\Delta h = \dot{m}c_p(T_2 - T_1)$; recuérdese $\Delta h = w + q$ frente a $\Delta E = W + Q$. La potencia mínima (límite termodinámico, exergía) sería la de compresión isoterma, $\dot{W}_{\min} = \dot{m}(\Delta h - T_0\Delta s) = \dot{m}T_0R \ln(p_2/p_1)$. En el primer caso, la T_2 depende del rendimiento isoentrópico del compresor:

$$\eta_c \equiv \frac{w_s}{w} = \frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}$$

resultando $T_2 = 647 \text{ K}$ (374 °C), $\dot{W} = 34.5 \text{ MW}$. En el caso isoterma es $\dot{W}_{\min} = 20.5 \text{ MW}$.

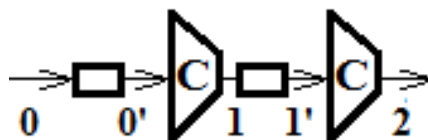
b) Se piensa añadir agua pulverizada para conseguir el enfriamiento evaporativo del aire a la entrada. Determinar las temperaturas de rocío y de bulbo húmedo a la entrada, y la cantidad de agua necesaria para la humidificación adiabática hasta la saturación.

La temperatura de rocío se obtiene de $p^*(T_{\text{dew}}) = \phi p^*(T)$, y para el aire ambiente es $p^*(T_{\text{dew}}) = 0.3 \cdot 4.25 = 1.3 \text{ kPa} \rightarrow T_{\text{dew}} = 10.5 \text{ °C}$. La de bulbo húmedo se obtiene de $h(T, \phi) = h_{\text{sat}}(T_{\text{wet}})$, y es $T_{\text{wet}} = 17.5 \text{ °C}$. La humedad ambiente se obtiene de $w = M_{\text{va}}/(p/(\phi p^*) - 1)$, y es de 8,6 g/kg. Como la de saturación adiabática es de 13,7 g/kg, habría que añadir 0,51 kg/s de agua para que el aire ambiente entrara al compresor saturado.

c) Comparar el coste energético de esta compresión (enfriada a la entrada) con la inicial.

Seguimos usando las propiedades del aire seco (c_p y γ) para el aire húmedo, pues no llega ni al 2% la influencia del vapor disuelto. Con el enfriamiento evaporativo a la entrada el coste baja desde 34,5 MW a 33,3 MW (y en vez de 100 kg/s tendremos 100,5 kg/s de aire comprimido). La salida quedaría a 347 °C en vez de 374 °C

d) Si en lugar del enfriamiento evaporativo a la entrada se usara una compresión escalonada con dos compresores y enfriamiento convectivo intermedio hasta la temperatura ambiente, usar el modelo de gas perfecto para plantear el consumo energético global en función de la presión intermedia y obtener el valor de ésta que lo hace mínimo (y este valor).



Sabemos que la presión intermedia óptima es $p_i = \sqrt{p_1 p_2} = 307 \text{ kPa}$ (se obtiene de minimizar $w_{\text{tot}} = c_p T_0 [(p_i/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1] + c_p T_0 [(p_2/p_i)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1]$ haciendo $dw_{\text{tot}}/dp_i = 0$), y el ahorro es del 16 % ($\dot{W}_{\text{tot}} = 28.8 \text{ MW}$ en vez de 34,5 MW). El aire sale del primer compresor a $T_i = T_0 [1 + ((p_2/p_i)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1)/\eta_c] = 173 \text{ °C}$. Para ver si el modelo de gas perfecto es apropiado, hay que comprobar que no condensa vapor a alta presión al enfriar.

e) Si en lugar del enfriamiento convectivo intermedio se fueran a usar dos enfriamientos evaporativos hasta saturación, uno antes de cada compresor, calcular el agua necesaria y comparar el coste energético global con los anteriores.

El proceso de saturación del aire ambiente antes del primer compresor ya se hizo antes.

Ahora, para el primer compresor (manteniendo la misma presión intermedia):

- Entrada: $p_0=94$ kPa, $T_{wet0}=17,5$ °C, $w_{wet0}=13,7$ g/kg.
- Salida: $p_{i0}=307$ kPa, T_{1ie1} , $w_{wet0}=13.7$ g/kg. Con el rendimiento dado, sale $T_{1ie1}=428$ K (155 °C) y $\phi=1$ %.

El proceso de saturación del aire ambiente después del primer compresor (saturación adiabática a $p=cte$) da una $T_{wet1}=336$ K=63 °C y una $w_{wet1e2}=50$ g/kg, por lo que el aporte de agua requerido es $\dot{m}_{wlsat}=3,63$ kg/s; i.e. la corriente sale del primer compresor a 307 kPa, 155 °C y HR=1 %, y al saturarla adiabáticamente se enfría hasta 63 °C, pasando de llevar 13.7 g/kg a llevar 50 g/kg de agua disuelta. El consumo de los compresores sería:

- Con un sólo compresor se necesitaban 34,5 MW.
- Con dos compresores con enfriamiento convectivo intermedio 28,8 MW.
- Con dos compresores con enfriamiento evaporativo a la entrada de ambos se necesitarían 30,5 MW, pero en este caso se obtendrían casi 104 kg/s de aire comprimido en vez de 100 kg/s (para obtener 100 kg/s sólo se consumirían 29,3 MW, y nos evitaríamos enormes cambiadores de calor (y la caída de presión correspondiente).

TORRES HÚMEDAS (Cooling Towers)

Enfriamiento:

- Convección natural con aire ambiente (<100 W)
- Convección forzada con aire ambiente (<10 kW)
- Convección forzada con líquido (<100 kW)
- Enfriamiento evaporativo forzado (>100 kW), i.e. convección con cambio de fase.

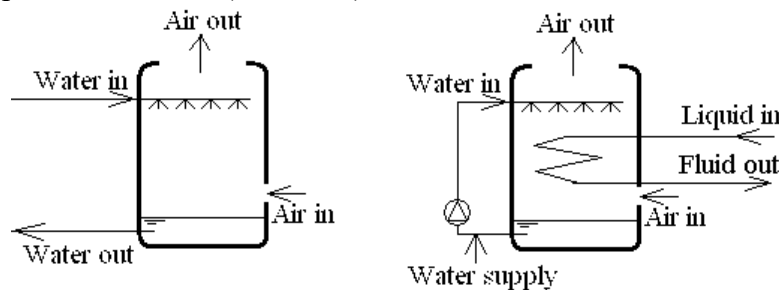


Fig. 1. Torres de refrigeración: sencilla (izquierda) y de tipo cerrado (derecha).

P-8.8 (1 GW). Para refrigerar el condensador de una central nuclear de 1000 MW de rendimiento térmico de 0,33 se va a usar una torre húmeda que enfriará el agua 10 °C. Se pide:

a) Calcular el gasto de agua que debe circular para enfriar el condensador.

Hay que evacuar 2 GW, que con un salto de 10 °C requiere un flujo de 49 t/s de agua

b) Calcular el gasto de agua perdido por evaporación.

Para reciclar el agua de refrigeración hay que quitarle esos 2 GW por evaporación de $\dot{m}_{evap} = \dot{Q}/h_{LV} = 2 \cdot 10^9 / (2,4 \cdot 10^6) = 840$ kg/s.

P-8.58. Se va a usar una torre húmeda para enfriar 4 kg/s de agua a 40 °C hasta 30 °C, usando aire ambiente a 93 kPa, 25 °C y 50% HR, rellenando el circuito cada vez que se hayan perdido 50 litros de agua. Como el agua de aporte lleva 400 ppm en peso de sólidos disueltos, y en el circuito no se quiere sobrepasar una concentración máxima de 5000 ppm, cada cierto tiempo se purga totalmente los 150 litros del circuito. Se pide:

a) Estimar el flujo de agua evaporado.

El calor a evacuar es $\dot{Q} = \dot{m}_w c_w \Delta T_w = 4 \cdot 4,2 \cdot (40-30) = 168$ kW, que si fuese solo por evaporación supondría un gasto de $\dot{m}_{evap} = \dot{Q}/h_{LV} = 168/2400 = 0,074$ kg/s.

b) Estimar el flujo de aire necesario.

La cantidad mínima será suponiendo que el aire llega a salir saturado a la temperatura de entrada del agua. El aire ambiente tiene $w_1=11$ g/kg y $h_1=52,3$ kJ/kg, y saturado a 40 °C tendría $w_2=54$ g/kg y $h_2=178$ kJ/kg, por lo que el

gasto de aire necesario sería $\dot{m}_a = \dot{Q}/\Delta h = 168/(178-52,3) = 1,33 \text{ kg/s}$, y el agua que se lleva es $\dot{m}_{\text{evap}} = \dot{m}_a \Delta w = 1,33 \cdot (0,054 - 0,011) = 0,06 \text{ kg/s}$.

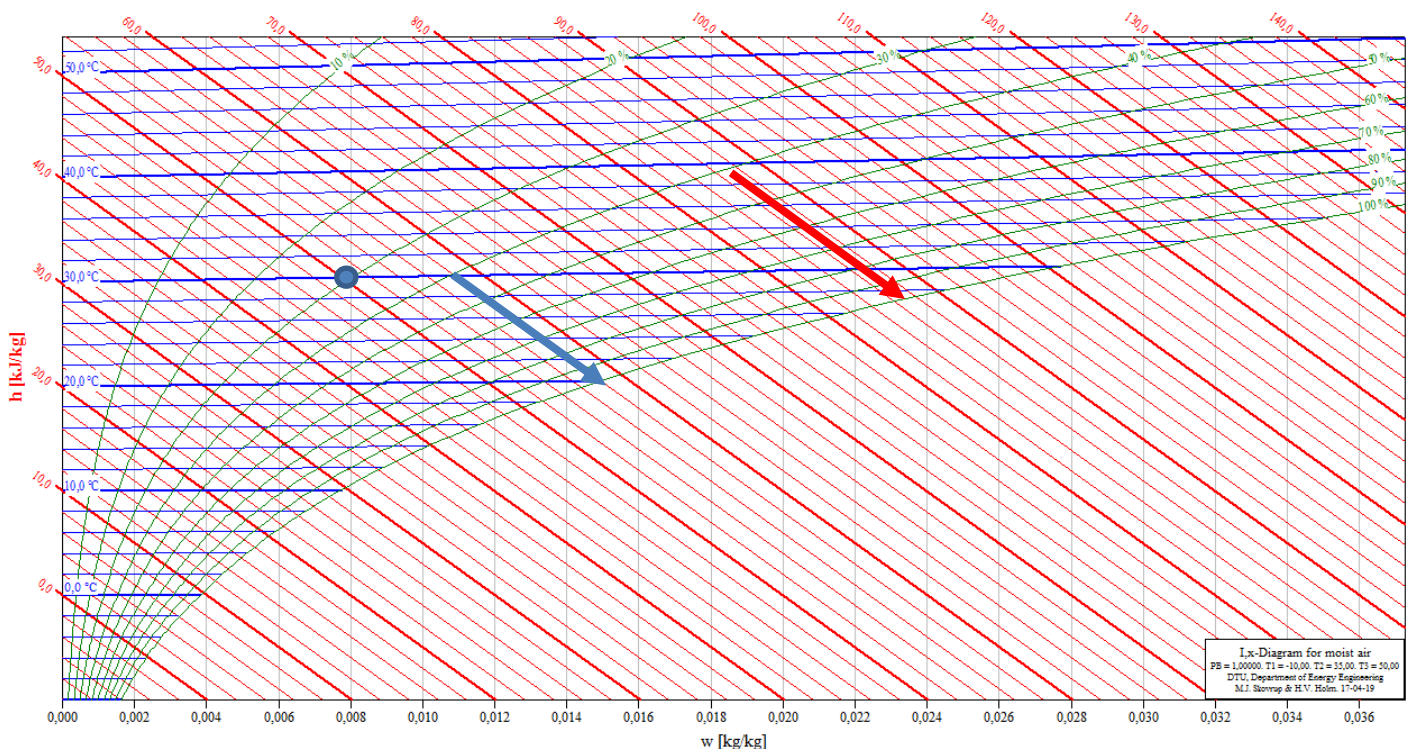
c) Estimar el flujo de purga necesario si, en lugar de proceder por lotes como indica el enunciado, se realizan todos los procesos en continuo.

En la torre el agua tendría la concentración de sólidos máxima permitida y, para que no aumentase se iría sangrando un pequeño flujo que mantuviese el balance de sólidos disueltos, $\dot{m}_{w,\text{aporte}} y_{w,\text{aporte}} - \dot{m}_{w,\text{purga}} y_{w,\text{purga}} = 0$, i.e. $\dot{m}_{w,\text{purga}} = \dot{m}_{\text{evap}} y_{w,\text{aporte}} / y_{w,\text{purga}} = 0,06 \cdot 400 / 5000 = 0,0046 \text{ kg/s}$, i.e. habría que estar constantemente tirando 4,6 g/s de agua de la torre (con 5000 ppm), para que esta concentración no variase. El aporte debe compensar la purga más la evaporación.

d) Estimar cada cuanto tiempo habría que reponer, y cada cuanto tiempo habría que purgar.

Si en lugar de hacerse los dos procesos (aporte y purga) en continuo, se hiciesen en lotes, sería:

- Para compensar la evaporación, i.e. para rellenar 50 litros, $\Delta t_{\text{purga}} = \rho_w V_{50} / \dot{m}_{\text{evap}} = 1 \cdot 50 / 0,06 = 870 \text{ s}$, i.e., cada cuarto de hora, pero este proceso se hace siempre automatizado con una simple regulación por flotador.
- Para la purga, se tiraría todo el contenido de la torre al alcanzarse la concentración de 5000 ppm, y se haría un aporte total con agua de 400 ppm, $\Delta t_{\text{purga}} = \rho_w V_{150} / \dot{m}_{w,\text{aporte}} = 1 \cdot 150 / 0,0046 = 33600 \text{ s}$, i.e., cada 9 horas. Aunque este intervalo ya no demandaría una atención continua como el anterior, y su automatización requiere al menos un medidor de sólidos disueltos, en la práctica también se automatiza siempre, usando un medidor de la conductividad eléctrica del agua, pues se trata de disoluciones de electrolitos.



A11-OCT-14. TERMODINÁMICA DE LA ATMÓSFERA

En Meteorología (tiempo y clima), además de p - T - ϕ , interesa T_{\max} y T_{\min} , viento (velocidad y dirección), nubosidad (cobertura y tipo), precipitación (cantidad y tipo), visibilidad, rayos, radiación...

¿Qué es la temperatura ambiente; está más caliente el aire al sol que a la sombra? ¿Cómo se mide?

- Con cualquier termómetro dentro de una caja de Stevenson (1850). Un termómetro cualquiera expuesto al aire, a la sombra de radiaciones (i.e. protegido dentro de una doble caja de unos 30 cm bien ventilada horizontalmente (con perforaciones contrapuestas), pintada de blanco (el sol es la peor influencia), y lejos de perturbaciones (i.e. a 1,5 m sobre un terreno plano despejado).
- Con un sensor pequeño en el centro de un cilindro horizontal de unos 8 cm de diámetro y unos 10 cm de largo forrado de papel de aluminio discrepa del *Stevenson*-estándar en $<0,3$ °C (1σ ; <1 °C 3σ).
- Con un sensor de $<0,3$ mm de tamaño no hace falta ponerlo a la sombra porque $h \uparrow$ si $D \downarrow$, ya que $Nu(Re_D, Pr) = hD/k$ crece poco con D ; el balance energético (esfera) es $h(T_a - T) + \varepsilon \sigma (T_r^4 - T^4) + \alpha(1/4)E = 0$.

Balance energético de la atmósfera

¿Por qué vivimos en torno a 300 K? Sol. Por la distancia al Sol, su temperatura, y la del fondo del Universo: $\alpha E \pi R^2 = \varepsilon 4 \pi R^2 \sigma T^4$, con $E = 1360$ W/m² sobre la atmósfera. Con $\alpha = 0,7$ y $\varepsilon = 0,6$ queda $T = 288$ K (15 °C), entrando de media 340 W/m², de los que se absorben 240 W/m² y se emiten 240 W/m². El consumo humano (90% fósil) es 0,036 W/m², el aporte geotérmico es de 0,050 W/m², y la disipación mareomotriz es 0,006 W/m².

¿Por qué $T(z, x, y, t)$? ¿Por qué varía la T con la z ? ¿Sube o baja? ¿De dónde viene el viento? ¿Por qué no se escapa el aire al espacio exterior? ¿Qué es la inversión térmica? El gradiente térmico adiabático es $\Gamma = \alpha g T / c_p$, que para la atmósfera se reduce a $\Gamma = g / c_p = 9,8$ °C/km.

La atmósfera

Se dice que el planeta Tierra debería llamarse planeta Agua, pues más del 70% de su superficie es acuosa, pero el aire aún ocupa más, y nos es más preciado si cabe a los animales terrestres (si falta el aire, es cuestión de vida o muerte en unos minutos), y particularmente a los ingenieros aeroespaciales. Cuando se diseñan sistemas de soporte de vida (aeroespaciales, submarinos u otros) las prioridades son: aire, agua, y alimento. Y lo que se ve de la Tierra desde el espacio es básicamente la cobertura nubosa en la atmósfera, más que los océanos y los continentes, como puede comprobarse actualmente casi al instante (<http://epic.gsfc.nasa.gov/>). La termodinámica es una de las ciencias básicas para comprender todos estos sistemas y los procesos que en ellos tienen lugar, puesto que es el calentamiento desigual de la superficie planetaria la fuente motriz de toda la maquinaria del tiempo meteorológico.

La termodinámica atmosférica (código UNESCO 250111) pertenece a las ciencias de la atmósfera (código 2501), que está dentro de las ciencias de la tierra y del espacio (código 25), que está junto a las otras ciencias naturales (e.g. 22: física). La termodinámica de la atmósfera se basa en observaciones atmosféricas y trata de establecer modelos termodinámicos que sirvan de diagnóstico y ayuden en la predicción fiable para nuestra mejor defensa y provecho de los fenómenos naturales (meteorología, aeronáutica), y nuestro deseo de creación y control de sistemas artificiales que sustituyan o modifiquen a los naturales (sistemas de soporte de vida, atmósferas industriales controladas). Hay libros con el título de 'Termodinámica de la atmósfera', el primero publicado en 1911 por Alfred Wegener, el creador de la teoría de la deriva de los continentes.

La atmósfera terrestre es una capa relativamente muy delgada: el 90 % de su masa está por debajo de 16 km de altura, el 99 % por debajo de 32 km, el 99,9 % por debajo de 48 km, desde donde mirando hacia arriba sería difícil discernir si ya estamos en el espacio exterior, el cual se delimita por acuerdo internacional en la llamada línea de Kármán, a 100 km de altitud (aunque la NASA sigue usando como altitud de entrada en la atmósfera 120 km (400 kft). Según el tratado de la ONU de 1967 y otros posteriores, el espacio exterior es internacional (no hay soberanía nacional).



Fig. 1. Fotografía de la estratosfera a 30 km de altitud tomada en 2009 desde un globo desarrollado por estudiantes. Inserto: fotografía de la Tierra desde el Apolo 17 (1972) yendo a la Luna.

Debido a su alta compresibilidad, la atmósfera está muy estratificada verticalmente, y, aunque la delimitación de las capas de interés depende del fenómeno a estudiar, y los límites no son nítidos (y además varían temporal y espacialmente), suelen considerarse estas capas atendiendo al perfil vertical de temperatura:

- Troposfera (0..10 km, donde “..” se va a usar para indicar un intervalo, por ejemplo entre 0 y 10 km de altitud). Esta es la capa más próxima a la superficie, donde tienen lugar la mayoría de los fenómenos meteorológicos (contiene un 75% de todo el aire, y más del 99% del agua atmosférica). Aunque se ha dicho 0..10 km, se quiere decir desde el nivel del suelo (agua o terreno, que puede ir desde depresiones como el Mar Muerto ($z=-430$ m) hasta la cima del Everest ($z=8850$ m), aunque la altitud media del terreno a nivel global es de sólo 150 m sobre el nivel medio del mar), hasta unos 10 km más o menos (unos 8 km en las zonas polares, unos 11 km en latitudes medias, y unos 18 en la zona ecuatorial). En esta capa, la temperatura disminuye con la altura (y la cantidad de agua también), pero más arriba aumenta. El límite superior de la troposfera es la tropopausa, que la Organización Meteorológica Mundial define por la condición $dT/dz > -2$ °C/km en altura (y además $\Delta T/\Delta z \geq -2$ °C/km cuando a partir de esa cota se considera un incremento de $\Delta z=2$ km). Como el gradiente térmico vertical medio no varía mucho (luego se verá que este valor medio es del orden de $dT/dz > -6,5$ °C/km), esto da lugar a que por encima de los 8 km de la tropopausa polar, haga más frío en el Ecuador que en los Polos, pues en estos últimos ya se ha superado la troposfera y la temperatura no sigue disminuyendo. Además, la tropopausa está algo más alta en verano que en invierno y fluctúa mucho en latitudes de unos 30° y unos 60° en cada hemisferio, por lo que se dice que la tropopausa es discontinua en esas latitudes, justo donde aparecen las corrientes en chorro.
- Estratosfera (10..50 km). A diferencia de la troposfera, que está calentada mayormente por abajo, esta capa, que prácticamente contiene el 25% restante de la masa total de aire, está calentada por arriba; i.e. la temperatura aumenta con la altitud (al principio muy lentamente), lo que la hace dinámicamente muy estable (la dispersión de los contaminantes que alcanzan estas cotas es muy lenta). Este calentamiento es debido a la absorción solar ultravioleta (entre 0,2 μm y 0,3 μm) que transforma el oxígeno (O_2) en ozono (O_3) y éste a su vez en aquél, manteniendo una concentración casi-estacionaria, alcanzándose temperaturas máximas de unos 0 °C a los 50 km, aunque la concentración máxima de ozono, <10 ppm (máxima en primavera), está en torno a los 25 km de altitud, más en las regiones tropicales y menos en las polares (el 90% del ozono total está entre los 15 km y los 35 km).
- Mesosfera (50..90 km). En esta capa la temperatura vuelve a disminuir con la altitud hasta unos -90 °C a unos 90 km, debido a la escasa absorción solar y la emisión infrarroja del CO_2 hacia el exterior. La composición del aire apenas varía desde el nivel del mar hasta los 90 km (en base seca, i.e. separando el H_2O , queda 78% N_2 , 21% O_2 , 0,9% de Ar y 0,1% de otros gases, aunque las concentraciones de estos últimos no son uniformes, como se ha visto para el ozono). En la mesosfera empiezan a aparecer los primeros iones por descomposición solar de los óxidos de nitrógeno (se llama capa D de la ionosfera, y no es la que refleja las ondas de radio largas, de menos de 10 MHz, que es la capa E o de Heaviside en la termosfera; de hecho, la capa D absorbe esas ondas largas, por lo que cuando más intensa es, durante el día, más dificulta las comunicaciones). La mesosfera sólo es accesible al estudio con cohetes de sondeo.
- Termosfera (90..500 km). Desde los 80 km o 90 km la temperatura que es ahí de unos -80 °C o -90 °C empieza a subir asintóticamente hasta unos 1000 K o 2000 K a unos 200 km (el máximo de temperatura

depende mucho de la actividad solar), por la absorción de la radiación solar más energética (rayos UV de alta frecuencia, rayos X y rayos γ) que descomponen las moléculas del aire residual en radicales libres (oxígeno atómico) iones y electrones (capas ionosféricas E en 90..120 km, y F en 120..400 km).

- Exosfera (>500 km). La influencia de la Tierra en el enrarecido ambiente espacial apenas cuenta mas que en la desviación del viento solar por el campo magnético terrestre, i.e. la magnetosfera, que se sitúa a unos diez radios terrestres (aunque en realidad es un paraboloides apuntando al Sol), dentro de la cual están los cinturones de van Allen de partículas atrapadas de muy alta energía.

Para estudiar la estabilidad hay que considerar el gradiente de presión hidrostática y diversos gradientes de temperatura. En general, se denomina 'térmica' a una corriente ascendente de aire (la palabra viento suele referirse exclusivamente al movimiento horizontal), aunque otras veces se reserva el nombre de térmica para las ascendencias de origen exclusivamente térmico, no incluyendo las ascendencias orográficas y por convergencia. Al ser estos movimientos verticales de menor intensidad y menor extensión que los horizontales, las fuerzas de inercia (centrífugas y de Coriolis) pueden despreciarse.

En meteorología, se define el gradiente térmico vertical (*lapse rate* en inglés) como la disminución de la temperatura con la altura en el ambiente (gradiente térmico ambiental), o en un proceso adiabático con aire seco, húmedo, o saturado (se ha de especificar uno de estos tres casos, si no, se sobreentiende que es aire seco). En cualquier caso se usa el símbolo $\Gamma \equiv -dT/dz$, con el subíndice apropiado (si no se especifica, se sobreentiende que es el ambiental).

- Si el gradiente ambiental, Γ_e , es mayor que el gradiente adiabático, Γ_a , entonces la atmósfera es inestable. Como de los posibles gradientes adiabáticos, el seco es el mayor ($\Gamma_a=9,8$ K/km), si el gradiente ambiental supera este valor (i.e. gradiente super-adiabático, $\Gamma_e>9,8$ K/km) la atmósfera es incondicionalmente inestable y la masa de aire seguiría un ascenso (o descenso) monótono acelerado.
- Si el gradiente ambiental, Γ_e , es menor que el gradiente adiabático, Γ_a , entonces la atmósfera es estable, y las pequeñas perturbaciones darían lugar a movimientos oscilatorios de recuperación. Como de los posibles gradientes adiabáticos, el saturado es el menor ($\Gamma_{sat}\approx 5$ K/km), si el gradiente ambiental no llega a este valor (i.e. $\Gamma_e<\Gamma_{sat}$) la atmósfera es incondicionalmente estable. Este sería, por ejemplo, el caso de una atmósfera isoterma ($\Gamma_e=0$), o el caso de inversión térmica ($\Gamma_e<0$), que puede ocurrir ocasionalmente en alguna capa (en la troposfera, más arriba es lo usual), y que cuando tiene lugar sobre grandes urbes retarda la dispersión de contaminantes.
- El caso más interesante tiene lugar cuando el valor del gradiente ambiental, Γ_e , está entre el valor del gradiente adiabático saturado y el seco, $\Gamma_{sat}<\Gamma_e<\Gamma_a$ (i.e. cuando 5 K/km $< \Gamma_e < 9,8$ K/km), ya que, dependiendo de la humedad ambiente, una masa de aire no saturada podría iniciar un ascenso que sería estable, pero, antes de recuperar su posición inicial, alcanzar la saturación y entonces devenir inestable, formándose una nube de desarrollo vertical.

Las nubes

Una nube de buen tiempo es una dispersión visible de diminutas partículas invisibles de agua condensada en el aire. Al ser tan diminutas ($\sim 10^{-5}$ m, entre 5..50 μ m), pese a que la densidad de las gotitas o de los cristallitos de hielo es del orden de mil veces mayor que la densidad del aire que las rodea, se mantienen sin caer, como enseña la termodinámica, hasta que las partículas no se juntan y se hacen mucho mayores ($>10^{-4}$ m); i.e. han de juntarse varios miles de partículas de agua en suspensión para formar una gota, copo o hielo que precipite.

Las nubes se forman por sobresaturación y condensación del vapor de agua atmosférico, que proviene en un 90% de la evaporación en la superficie de los mares, y en un 10% de la evaporación de lagos, ríos, glaciares, y suelos húmedos, y de la evapotranspiración de las plantas y animales; nótese que, aunque la vegetación genera humedad atmosférica (respiración y transpiración), el balance hídrico es negativo, pues absorben aún más por las raíces para compensar la fotosíntesis. Aunque la mayor parte de la precipitación también tiene lugar sobre los mares (el 80% del total, y su superficie es el 71% del globo), el transporte de agua (condensada en nubes y disuelta en el aire) desde los mares a los continentes por efecto del viento, es crucial para el desarrollo de la flora y fauna terrestre y toda la actividad humana. Así, aunque el agua en ríos y lagos sobre los continentes sólo corresponda

al 0,025% del agua del planeta, y de esa parte la mitad sean aguas salobres, la atmósfera deja caer $3 \cdot 10^6$ m³ /s de agua dulce sobre los continentes.

B01-OCT-20. MEZCLAS REACTIVAS. GRADO DE AVANCE. AFINIDAD Y EQUILIBRIO

La evolución de los sistemas se desarrolla a través de las interacciones entre las partículas que los componen y entre ellas y las exteriores. Normalmente la interacción no es muy energética y los procesos de relajación a que da lugar se dice que son de tipo térmico (pudiéndose incluir aquí los cambios de fase), permaneciendo invariable la cantidad de cada especie química. Pero existen otras interacciones más energéticas que llegan a romper los enlaces químicos (los de las envolturas electrónicas de los átomos), desapareciendo unas sustancias y apareciendo otras. Todavía existen reacciones más energéticas, que llegan a romper los enlaces nucleares (reacciones nucleares). Nótese que, cambiando la definición de especie química, también se pueden incluir aquí los cambios de fase, transformaciones alotrópicas, isomerización, ionización, disociación, cambios de nivel energético, etc.

La Termodinámica de las reacciones químicas solo estudia estados de equilibrio y variaciones energéticas, y sirve igual si las reacciones son de termoquímicas (combustión), electroquímicas (pilas de combustible), o bioquímicas (metabolismo); pensemos en la reacción $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 5H_2O + 2805 \text{ kJ/kg}$. Nosotros nos centraremos en la combustión, que es el proceso usado en el aprovechamiento del 90 % de la energía primaria mundial; el resto es nuclear (5 %), hidráulica (2,5 %), y en menor medida eólica y solar (2 %).

El proceso de combustión es el más potente y sencillo para liberar mucha energía, pero genera entropía: por mezclado, por transmisión de calor, por fricción, y por reacción química. La combustión produce calor, gases, colores (llama)... La mitad de la energía final mundial se destina a calefacción de edificios (domésticos e industriales), y emite 1/3 del CO_2 de origen energético. La caldera mixta doméstica (combi boiler) da $>25 \text{ kW}$ ($\dot{W}_{\text{elc}} < 15 \text{ kW}$); si es de condensación tiene $T_{\text{out}} = 55 \text{ °C}$ (en vez de 180 °C) y genera 1 kg/h de condensado con $pH = 3,5..5$ (el desagüe ha de ser de plástico); como los gases salen de las calderas de condensación más fríos, puede producirse un penacho condensado en invierno.

La reacción de combustión es primordial en propulsión aeroespacial, tanto si 'a chorro de propulsante' (*rocket*) como si es 'a chorro de aire ambiente' (*jet*), como si es a hélice (*propeller*). La propulsión sin combustión es 'pequeña': escape de gas, motores espaciales por eyección de plasma alimentados por energía solar o nuclear, aerohélices alimentadas por energía solar, o pilas, o FCs). Rosetta: $m_{\text{SC}} = 2.9 \text{ t}$ ($m_{\text{MMH} + \text{N}_2\text{O}_4} = 1.7 \text{ t}$).

Como la combustión da lugar a altas temperaturas y estados gaseosos, el modelo de gas ideal ($pV = mRT$) es bastante bueno, aunque si se quiere reducir al modelo de gas perfecto ($pV = mRT$ con $c_p(T, p_0) = \text{cte}$) habrá que tomar un valor medio apropiado de los c_p . El manejo de altas temperaturas es muy importante en motores (alternativos, turbinas, y cohetes), gases de escape, procesos de materiales, ablación, láseres de potencia, etc.

Tipos de reacción química. Suelen considerarse cuatro tipos de reacción básicos (todos ellos de reacciones binarias, que son con mucho las más frecuentes):

- De composición, $A + B = AB$
- De descomposición: $AB + M = A + B + M$ (hace falta una interacción para que se inicie)
- De sustitución simple, $A + BC = AB + C$
- De sustitución doble, $AB + CD = AC + BD$

Las reacciones químicas también pueden clasificarse por el medio (e.g. en fase líquida, gaseosa, homogéneas, heterogéneas), por las partículas intercambiadas (red-ox para electrones, ácido-base para iones), por el interés (combustión, síntesis, precipitación...).

La reacción básica que consideraremos es $Fu + Ox = Pr + Ex$ (Fuel más Oxidante igual a Productos más Exergía).

Ex: W y Q . El Q ha de ser a $T > T_{\text{amb}}$ para ser útil; siempre habrá algo de Q . El W es más aprovechable, pero más difícil de obtener (el hombre lleva casi medio millón de años aprovechando el Q de combustión, pero apenas dos siglos generando W de combustión; Rev. Industr.). Con ese Q se puede generar frío, sintetizar materiales.

Pr: gran parte son inocuos (N_2 , H_2O , Ar), otros lo parecían (CO_2) pero incrementan el efecto invernadero ($GHG \rightarrow GWP$), y otros siempre han sido nefastos (CO , HC, PM, NO_x , SO_x ... HCl). Y sale todo mezclado. Hay que reducir los del origen del fuel (SO_x , usando ultra-low-S-fuels, ULS), los inquemados (CO , $VOC_{T_b < 250^\circ C}$, PM), los debidos a las altas-T (NO_x , radicales, iones), los GHG (CO_2), e incluso el H_2O a gran

altitud por condensación de estelas (*contrails*), que pueden ocasionar nubes persistentes (cirros artificiales). **La combustión es el proceso más contaminante a nivel mundial, seguido del uso de fertilizantes para aumentar las cosechas. Dilema: humo o escarcha, emisiones o hambre...**

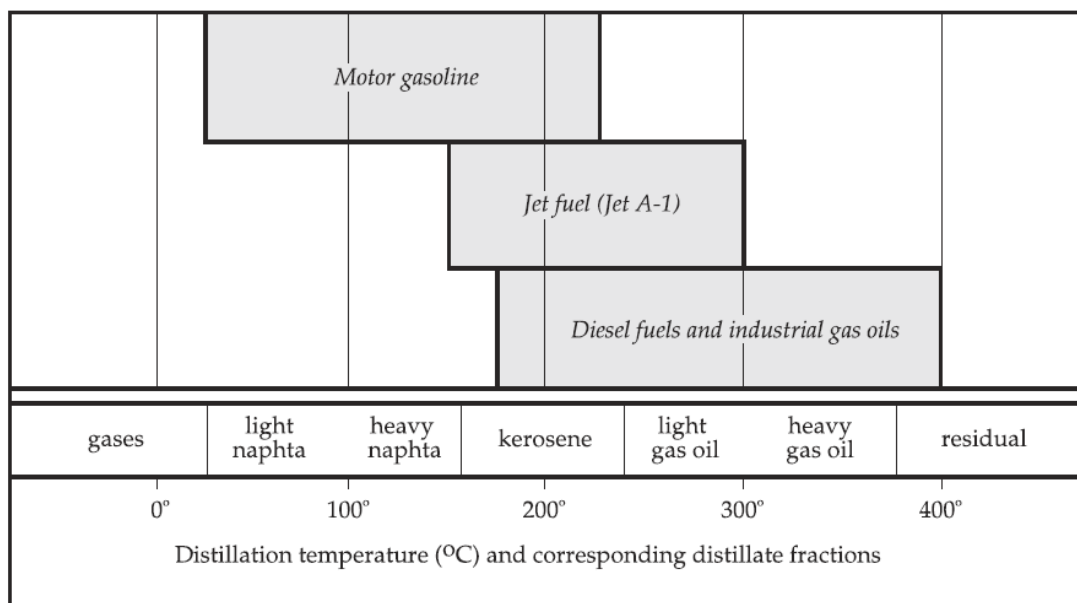
- Todas las emisiones se reducen si se usa menos fuel (aumentando el rendimiento, optimizando rutas...).
- Los inquemados se reducen con la premezcla, evitando paredes frías, y con catalizadores en el escape.
- El NO_x se reduce con catalizadores (urea) en el escape (se ha propuesto incluso para [aerorreactores](#): el NO_x se reduciría un 95% a costa de aumentar el uso de fuel un 0,5% y el GWP un 7.5%).
- El CO_2 puede capturarse (CCS) en precombustión ($\text{C}+2\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2\downarrow+2\text{H}_2$, $\text{H}_2+\frac{1}{2}\text{O}_2$), en la combustión ($\text{C}+\text{O}_2\text{puro}=\text{CO}_2\downarrow$), o en postcombustión ($\text{C}+\text{O}_2+4\text{N}_2=\text{CO}_2\downarrow+4\text{N}_2$) con un absorbedor selectivo (aminas). El NO_x y el CH_4 tienen $\text{GWP}_{100\text{yr}}\approx 30$ (el N_2O , usado en cohetes, tiene $\text{GWP}=300$).

Ox: Aire(c_{21}), O_2 , LOX, N_2O_4 (NTO, MON), H_2O_2 (HTP), F?, KNO_3 (75%+15%C+10%S), NH_4ClO_4 (AP).

Fu: CHONSAL. La oxidación completa es CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , Al_2O_3 , y la incompleta CO , NO , N_2O , NO_2 , VOC.

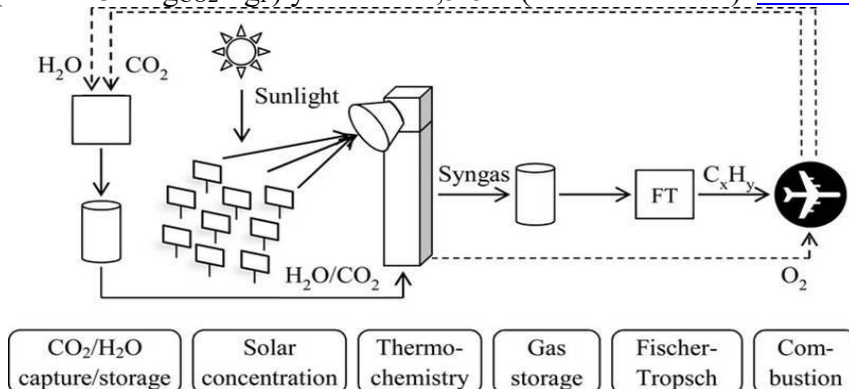
- Renovables: antiguas (madera, grasa, aceite, cera), modernas (cultivos para biocombustibles), biomasa.
- Fósiles: vegetación descompuesta anaerobia (carbón, petróleo, y gas). Destilados (de la hulla se hacía el gas ciudad; del petróleo, los GLP, las gasolinas, los gasóleos, y el fuel pesado); el Jet A-1 contiene alcanos, cicloalcanos, y aromáticos; suele inyectarse a $p_{\text{inj}}=4..7$ MPa ($>p_{\text{cr}}\approx 2.5$ MPa) en aire a $p_3=1..4$ MPa, pero antes se usa para enfriar el aceite lubricante y las partes calientes, pero no mucho porque a $T>750$ K sufre pirolisis y se forman poli-aromáticos solidificantes (en vuelo supersónico e hipersónico, el fuel es el principal sumidero de calor). Como sucedáneo (*surrogate*) del carbón usaremos C, del GN, CH_4 ; del GLP, C_3H_8 ; de la gasolina C_8H_{18} ; del gasóleo-diésel-keroseno-JetA1, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$.

Figure 5.1 Range of Petroleum Products Obtained from Distillation of Crude Oil



Source: Shell 1988

- Sintéticos: gas ciudad (de hulla, y luego de nafta), hidrógeno, alcoholes (CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), NH_3 , N_2H_4 (MMH+UDMH), APCP. El H_2 parece el mejor, pero el $\text{H}_2(\text{g})$ a 70 MPa (Toyota FCV) da $\text{LHV}=121\cdot 0.04=4,8$ MJ/L ($\rho=40$ kg/ m^3), frente a los $43\cdot 0.81=35$ MJ/L del diésel (aparte, el depósito). El Jet A-1 sintético (Fischer-Tropsch-1923, $\text{C}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+\text{H}_2$ y $24\text{H}_2+12\text{CO}=\text{C}_{12}\text{H}_{24}+12\text{H}_2\text{O}$) genera hoy día 0.5 kgCO_2/kgF (el fósil 3.2 kgCO_2/kgF) y cuesta $\approx 1,5$ €/L (el fósil la mitad). [Sun2Liquid-IMDEA-H2020](#).



Un A380 de MTOW=650 t = 250 t combustible + 230 t equipamiento + 90 t estructura + 80 t pasaje consume al despegue $m_{F,TO}=4 \times 5.5$ kg/s. Genera 750 t de CO₂ (BM por kg: $1_F + 3.4_{O_2} = 3.1_{CO_2} + 1.3_{H_2O}$; además 11.3_{N_2} y $30_{\text{exceso-aire}}$, todo mezclado. La aviación internacional no entró en los acuerdos de Kioto (la doméstica sí).

No encontramos soluciones tecnológicas viables para reemplazar el petróleo en el transporte a larga distancia. En el mundo el transporte consume el 30% de la energía final, pero en España, país turístico por excelencia, el 40%. Aparte del CO₂, las emisiones son bajas, $\eta_{\text{comb}} = Q/h_{LHV} > 99\%$, pero ese 1% contamina (CO, HC, NOx, PM). ¿Sol.? 1º añadirle biocombustibles, y luego pasar a sintéticos. No hay ninguna planta comercial de CTL ([coal to liquid](#)), pero sí una en Qatar de GTL. Para ciudad, lo mejor es el vehículo eléctrico de alquiler. Una persona que va sola en un automóvil grande puede producir tanto CO₂ como si viaja en avión (0,25 kgCO₂/(km·pax)), mientras que si va acompañada de tres personas en un coche pequeño, el daño ambiental es tan bajo como si se traslada en tren (0,05 kgCO₂/(km·pax)). El Ford-Fiesta diésel de 2013 daba 0.11 kgCO₂/km.

Para los cohetes, los más potentes (los lanzadores) son los de sólido APCP o los de líquido RP1/LOX, pero los más eficientes son los de LH2/LOX, y los más sencillos son los de N₂H₄/N₂O₄. Los de LH2/LOX se usan con relación másica $r_{OF}=6$ (i.e. 30% más rica de la estequiométrica, $r_{OF\text{esteq}}=8$) para bajar la temperatura de combustión adiabática de $T=3500$ K a 3250 K (y enfriar con LH2 sin ablación), y bajar la masa molar de $M=0.018$ kg/mol a 0.010 kg/mol. Otras posibilidades: CH₄O+LOX (V-2), N₂H₄=N₂+2H₂, LiH+H₂O=LiOH(aq)+H₂, NaN₃=Na+ $\frac{3}{2}$ N₂ (airbag).

Flujos metabólicos diarios de un adulto en reposo (100 W)

Entrada: unos 3 kg de agua potable, incluyendo la de los alimentos (puede variar entre 1..6 L/(p·d) según la humedad y temperatura ambiente y la ropa), 0,7 kg de O₂, y unos 0,6 kg de alimento seco (básicamente carbohidratos C_n(H₂O)_m). En la ISS se les garantiza 3 kg_{agua}/(pax·day) para necesidades fisiológicas, y se asigna una disponibilidad potencial de hasta 26 kg_{agua}/(pax·day) para higiene y limpieza.

Salida: unos 3,3 kg de agua contaminada (orina, transpiración, respiración) mayormente usada como disolvente (e.g. de urea, CH₄ON₂), 0,9 kg de CO₂, y 0,5 kg de heces (C₂H₄O) conteniendo la parte no digerible y la no digerida de los alimentos y otros residuos. Nótese que el cuerpo genera unos 0,4 kg de agua al día, y que, aunque en media el balance másico es nulo, durante las 8 horas de sueño se pierden casi 0,2 kg de masa.

Nomenclatura de una reacción (estequiometría): Cuando se escribe $\sum_{i=1}^{C_{Re}} \nu'_{ir} M_i = \sum_{j=1}^{C_{Pr}} \nu''_{jr} M_j$ (e.g.

CO+H₂O=CO₂+H₂), se quiere especificar lo siguiente:

- 1) Qué sustancias participan directamente, representadas por las M_i y las M_j , que son las fórmulas moleculares de las especies químicas. Sea C el número total de componentes o especies químicas que participan, que será la suma de reactivos más productos más otras especies inertes que, aunque no se combinen, participan en los balances energéticos y entrópicos; a veces los sumatorios se extienden a todos los compuestos (desde 1 hasta C) asignando coeficientes nulos a las sustancias que no participan en uno u otro lado.
- 2) En qué proporción relativa varía la cantidad de sustancia de cada una al combinarse, representada por los ν_i , que se les llama coeficientes estequiométricos. Se verá que, si las M representan las masas molares, la ecuación anterior es ya un balance másico. El subíndice 'r' se ha añadido para recordar que con las mismas sustancias puede haber estequiometrías distintas, e.g. C+O₂=CO₂ y C+ $\frac{1}{2}$ O₂=CO.
- 3)Cuál es la dirección de nuestro interés, representada por la posición de los símbolos (a veces por una flecha); las especies a la izquierda se consideran reactivos y las especies a la derecha se consideran productos de la reacción. Aunque para el estudio de la cinética química es fundamental distinguir entre reactivos y productos, para el estudio general del equilibrio de los sistemas reactantes, la ecuación anterior puede ponerse así: $0 = \sum_{i=1} \nu_{ir} M_i$, con $\nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$, para cada una de las reacciones independientes $r=1..R$.

Aunque estas ecuaciones pueden representar el balance másico e incluso el balance energético del sistema, en realidad son relaciones de estequiometría (buena proporción), y suelen referirse en general a una descripción global del proceso; e.g. $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ sí tiene sentido en términos molares (1 mol son $6 \cdot 10^{23}$ partículas, tantas como estrellas en el Universo, $10^{22} \dots 10^{24}$), pero no vale a nivel atómico (tampoco vale $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, porque se sabe que en realidad las reacciones elementales son del tipo $\text{H}_2 + \text{M} = 2\text{H} + \text{M}$, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO} + \text{O}$, etc; es decir, aparecen y desaparecen compuestos intermedios (radicales) que, aunque no influyen en el equilibrio químico final, gobiernan la velocidad de la reacción.

Los enlaces químicos disminuyen la energía del conjunto; e.g. al formarse un enlace se desprende energía, y se necesita aportar energía para romper enlaces. Así, incluso si una reacción es exotérmica, se necesitará aportar algo de energía de activación para iniciarla (e.g. una chispa, o calentar), aunque a veces basta un [catalizador](#) (un metal o un cerámico porosos, como las [zeolitas](#)), y otras veces el simple contacto (sustancias pirofóricas).

Grado de avance, ξ ('xi', *extent*), es una variable que tiene dimensiones de cantidad de sustancia y mide el estado de avance de una reacción concreta, $0 = \sum \nu_i M_i$. Sea un sistema cerrado, inicialmente con cantidades n_{i0} , de cada especie i ; si al cabo de un tiempo estas cantidades son n_i , el grado de avance es $\xi = (n_i - n_{i0}) / \nu_i$, que no depende de la sustancia elegida (por la estequiometría). La derivada temporal del grado de avance es la velocidad de reacción (aunque el grado de reacción es una variable de estado que solo depende de T y p , la velocidad de reacción es una variable cinética que no sólo depende de T y p sino de la presencia de catalizadores).

La Termodinámica de las reacciones químicas se rige por las mismas leyes de conservación (especies atómicas, cantidad de movimiento, y energía) y la misma relación entre las variables en el equilibrio: $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$ en variables energéticas. Como el intercambio de especies a través de interfases ya se ha analizado en el estudio de mezclas multifásicas, nos ceñiremos aquí a los sistemas reactantes monofásicos y particularmente a una masa de control. Si el sistema cerrado puede transformarse mediante la reacción $0 = \sum \nu_i M_i$, las variaciones de las cantidades de sustancia están relacionadas por $d\xi = dn_i / \nu_i$ para toda especie i , luego $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i \nu_i d\xi$, que muestra que, para T y p dadas, ξ es la única variable que mide el estado de avance de la reacción, y su variable asociada, $\sum \mu_i \nu_i$, es independiente de la sustancia considerada.

- La letra griega ξ es 'xi' en español (y en inglés, y en latín; está en la *x* del teclado).
- La letra griega ζ es 'zeta' en español (y en inglés, y en latín; está en la *z* del teclado).
- La letra griega χ (como en Aquiles o en caos) es 'ji' en español, pero 'chi' en inglés y en latín (está en la *c* del teclado). Aunque el DLE-RAE no lo admite, muchos españoles también le llaman 'chi'.

Afinidad, A (De Donder, 1922, *afinity*). Es la variación del potencial de Gibbs con el grado de avance de la reacción, cambiado de signo para que las reacciones naturales ($\Delta G < 0$) den afinidades positivas. La afinidad es la fuerza de escape de la energía química de la reacción, al igual que ΔT y Δp son las fuerzas de escape de la energía térmica y de la energía mecánica). Luego se verá cómo varía la afinidad con la presión, la temperatura y las concentraciones, y cómo calcular el estado de equilibrio químico imponiendo $A = 0$ (o $G = G_{\min}$).

En resumen, para una reacción dada, $0 = \sum \nu_i M_i$:

$$\xi \equiv \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}, \quad \dot{\xi} \equiv \frac{d\xi}{dt}, \quad A \equiv -\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i, \quad dG = -SdT + Vdp - \sum A_r d\xi_r < 0, \quad A = -\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Si solo ocurre una reacción espontánea, ha de ser con $A > 0$ (porque $\Delta G < 0$), pero si hay varias reacciones, $r = 1 \dots R$, a la vez, pueden acoplarse para que algunas evolucionen con $A_r < 0$ si el conjunto cumple $\sum A_r > 0$. Así progresan las reacciones de síntesis metabólica en los organismos vivos, aprovechando esta irreversibilidad global (en el equilibrio, $A = 0$ y no hay acoplamiento posible (el hecho de que en ingeniería las irreversibilidades sean pérdidas y en biología sean vitales, nos muestra cuán deficiente es nuestro conocimiento de la Naturaleza).

[Ej. 9.1 Affinity dependence on extent of reaction.](#)

B02-OCT-28. ENTALPÍA DE FORMACIÓN Y ENTROPÍA ABSOLUTA. FUNCIÓN DE GIBBS

En las reacciones químicas se crean y destruyen enlaces, pero se conservan las entidades atómicas (si no, se trataría de reacciones nucleares), luego las variaciones de energía y entropía pueden evaluarse respecto a una base de estados de referencia para cada átomo, o mejor su molécula más estable (i.e. mejor tomar como referencia el H_2 que no el H o el deuterio o el tritio; realmente se toma la mezcla isotópica en agua de mar, con 156 ppm 2H).

Se podría tomar como referencia $s=h=0$ para los elementos químicos puros (para un isótopo dado o para la mezcla isotópica natural) en estado cristalino a $T \rightarrow 0$ K y $p \rightarrow 0$, o mejor $s=h=0$ para los elementos químicos en su estado natural (fásico e isotópico, pero no alotrópico, i.e. $^{16}O_2$ con $^{18}O_2$ y $^{17}O_2$, pero sin O_3) a una presión y temperatura más naturales, como 300 K y 100 kPa, pero la que se ha adoptado internacionalmente es una referencia mixta:

- $h=0$ para los elementos químicos en su estado natural (fásico e isotópico) a 25 °C (298,15 K, abreviado a 298 K) y 10^5 Pa (antes de 1982 era $1,01325 \cdot 10^5$ Pa).
- $s=0$ para los elementos químicos puros (para un isótopo dado o para la mezcla isotópica natural) en estado cristalino a 0 K y cualquier presión, pues experimentalmente se observa que $\partial s / \partial p|_T = -\alpha v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Nótese que cuando $T \rightarrow 0$, tanto c_p como c_v y α tienden a cero ($\gamma \rightarrow 1$), pero κ permanece finito (y por tanto la velocidad del sonido también).

La elección de esta referencia mixta se basa en que las entalpías suelen medirse experimentalmente y conviene hacerlo en las condiciones más naturales posible, y en cambio la entropía presenta una particularidad tan destacada que se llama Tercer Principio de la Termodinámica, y que puede resumirse así: si se toma $s=0$ a 0 K para los elementos químicos, como se ha dicho, la experiencia enseña (y la teoría de la información explica) que no sólo para los elementos sino para todos los compuestos químicos en estado de equilibrio, es nula la entropía a 0 K. Estos hechos experimentales empezaron a ser analizados por Nernst en 1906 que, notando que $c_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, llegó a la conclusión de que $\partial s / \partial T|_p \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Luego, Planck-1911 sugirió que el valor del límite de la entropía a temperaturas bajas podía tomarse igual a cero porque el estado de equilibrio correspondería a un único estado cuántico, el fundamental, y de la fórmula de Boltzmann, $S = k \ln \Omega$, con $\Omega = 1$ se obtenía $S = 0$. En resumen:

Nota. El símbolo del estado estándar (10^5 Pa, 25 °C) es \ominus ; aunque aquí usemos \oplus por conveniencia tipográfica. Se puede escribir con Unicode 29B5 (\ominus , en Word 29B5Alt+x). \oplus es 2295Alt+x, El ° es Alt+248.

Entalpía de formación (estándar)

$$h_f^\ominus(298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}, \forall \text{ elemento}) = 0, \quad h_f^\ominus(298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}, \text{ compuesto}) \text{ se mide por calorimetría.}$$

Para determinar la entalpía de formación de un compuesto (a partir de la de los elementos), se realiza el proceso entrando los elementos a 25 °C y 100 kPa a un reactor a p y T constantes (e.g. envuelto en un baño de agua), y se mide el calor desprendido (no conviene mucha agua, ni poca; ¿por qué?): $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 286 \text{ kJ/mol}$, de donde se deduce que, al tomar $h_f^\ominus(H_2, 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = 0$ y $h_f^\ominus(O_2, 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = 0$, queda $h_f^\ominus(H_2O, 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -286 \text{ kJ/mol}$. Nótese el signo, y que se trata del agua líquida, pero luego se verá que se tabula también el valor virtual para la formación de agua en estado gaseoso a 25 °C y 100 kPa, $h_f^\ominus(H_2O(v), 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -242 \text{ kJ/mol}$.

Como se ha elegido como referencia el estado natural fásico y alotrópico de los elementos (e.g. H_2O purificada del agua de lluvia), habrá que tabular los valores para otros estados, para los diferentes isótopos, para la reacción de disociación atómica (e.g. $\frac{1}{2}H_2 = H - 219 \text{ kJ/mol}$, para la reacción de disociación iónica... Como en este último caso se conserva la carga neta, puede asignarse $h_f^\ominus(H^+) = 0$ y medir $h_f^\ominus(OH^-) = -230 \text{ kJ/mol}$ a partir de la reacción endotérmica de dilución, $H_2O(l) = H^+(aq) + OH^-(aq) - 56 \text{ kJ/mol}$, con ayuda de la entalpía de formación del agua (esto es, $-286 = 0 - (-230) - 56$). El efecto de la hidratación de los iones ya viene incluido en la medida, pero hay que especificar la composición (normalmente se sobreentiende a dilución infinita).

Tabla de datos termoquímicos (traer al examen)

Substance	Formula (state)	h_f^\ominus kJ/mol	g_f^\ominus kJ/mol	s^\ominus J/(mol K)
Aluminium	Al(s)	0	0	28
Aluminium hydroxide	Al(OH) ₃ (s)	-1280	-1146	85
Aluminium oxide	Al ₂ O ₃ (s)	-1680	-1580	51
Carbon (graphite)	C(s)	0	0	5.74
Carbon (diamond)	C(s)	1.90	2.89	2.38
Methane	CH ₄ (g)	-74.85	-50.79	186.16
Methanol (ideal vapour state)	CH ₄ O(g)	-200.7	-162	239.7
Methanol	CH ₄ O(l)	-238.81	-166.29	126.8
Acetylene	C ₂ H ₂ (g)	226.73	209.17	200.8
...				

Entalpía de reacción (estándar):

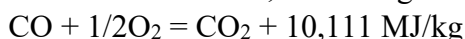
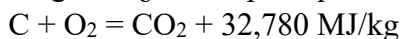
Para una reacción dada, $0 = \sum \nu_i M_i$, se define la entalpía de reacción (estándar) como:

$$h_r^\ominus \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p^\ominus, T^\ominus} = \sum_{i=1}^c \nu_i h_{f_i}^\ominus$$

Como la entalpía es función de estado, se puede calcular mediante reacciones intermedias (Ley de Hess). Por ejemplo, no sabemos hacer directamente la formación del metano a partir de sus elementos, $C + 2H_2 = CH_4 + 75$ kJ/mol, pero es muy fácil quemar C, H₂ y CH₄, y deducir de $C + O_2 = CO_2 + 293,5$ kJ/mol, $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 286$ kJ/mol, y $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 890$ kJ/mol, que $h_{f,CH_4}^\ominus = -293,5 - 2 \cdot 286 + 890 = -75$ kJ/mol.

P-9.1=Ej. 9.3. Enthalpy of formation from heat of combustion.

Pregunta. ¿Se cumple aquí la ley de Hess? Sabiendo que



(Resp. Sí, porque la 3ª es por kg de CO, que por kg de C sería $10,1 \cdot 28/12 = 23,6$.)

Entropía absoluta

La entropía absoluta de cualquier componente (i.e. sustancia de composición fija, sea elemento o compuesto), a una presión y una temperatura dadas (e.g. estado estándar), se calcula a partir de $s(0 \text{ K}, \forall p, \forall \text{comp.}) = 0$, con:

$$s^\ominus(298 \text{ K}, 100 \text{ kPa, comp.}) = \int_{T=0 \text{ K}}^{T=T_{\text{Debye}}} \frac{aT^3 + \gamma T}{T} dT + \int_{T=T_{\text{Debye}}}^{T=T_m} \frac{c_{p,S}(T, p^\ominus)}{T} dT + \frac{h_{SL}}{T_m} + \int_{T=T_m}^{T=T_b} \frac{c_{p,L}(T, p^\ominus)}{T} dT + \frac{h_{LV}}{T_b} + \int_{T=T_b}^{T=298 \text{ K}} \frac{c_{p,V}(T, p^\ominus)}{T} dT$$

donde el primer término del segundo miembro es una extrapolación de la [teoría de Debye](#) para sólidos cristalinos a bajas temperaturas (hasta la temperatura de Debye), siendo a una constante relacionada con la vibración atómica y γ otra constante relacionada con la contribución electrónica, las cuales se determinan experimentalmente); los otros c_p se determinan a partir de datos espectroscópicos o calorimétricos, integrando hasta la temperatura deseada, incluyendo los cambios de fase pertinentes y sus entalpías de cambio correspondientes.

En la [Tabla](#), además de la entalpía estándar de formación, h_f^\ominus , y la entropía estándar, s^\ominus , se suele presentar la función de Gibbs estándar de formación, g_f^\ominus , antiguamente conocida como entalpía libre (o incluso como energía libre), aunque este dato es redundante, ya que se puede calcular a partir de las otras dos columnas:

- Función de Gibbs de formación: $g_f^\ominus \equiv h_f^\ominus - T^\ominus \sum_{i=1}^c \nu_i s_i^\ominus$ (reacción de formación). Pero $g_f^\ominus \neq g^\ominus = h_f^\ominus - T^\ominus s^\ominus$.

También se incluyen en dicha Tabla los valores estándar asociados a sustancias en una fase distinta de la natural a 25 °C y 100 kPa (e.g. agua en estado de vapor a 25 °C y 100 kPa, que no es real y por eso se ha añadido el adjetivo ‘ideal’ o ‘virtual’). Estos datos son útiles para simplificar los cálculos, sobre todo en problemas de combustión, donde en muchos casos es más útil trabajar con el poder calorífico inferior (usando la entalpía estándar de formación del vapor), que el poder calorífico superior (que corresponde al estado estándar verdadero del agua). Estos datos también son redundantes, como se explica a continuación para un caso como el del H₂O, cuyo estado puro verdadero a 25 °C y 100 kPa es líquido, y se quiere calcular los valores para el estado virtual de vapor.

- **Valores para el estado de vapor ideal.** Se parte del estado real, líquido a $T^\ominus=25\text{ °C}$ y $p^\ominus=100\text{ kPa}$, y se lleva a cabo el siguiente proceso mental: se pasa del estado (p^\ominus, T^\ominus) al (p^\ominus, T_b) , i.e. se lleva a ebullición a $p=\text{cte}$; se realiza el cambio de fase líquido→vapor, y otra vez a $p=\text{cte}$, se vuelve al estado inicial ‘suponiendo que no condensa’. Las funciones termodinámicas serán, con el modelo de sustancia perfecta:

$$\circ h_{f,V}^\ominus = h_{f,L}^\ominus + c(T_b - T^\ominus) + h_{LV,b} + c_p(T^\ominus - T_b);$$

$$\circ s_V^\ominus = s_L^\ominus + c \ln \frac{T_b}{T^\ominus} + \frac{h_{LV,b}}{T_b} + c_p \ln \frac{T^\ominus}{T_b}$$

$$\circ g_{f,V}^\ominus = g_{f,L}^\ominus + (h_{f,V}^\ominus - h_{f,L}^\ominus) - T^\ominus (s_V^\ominus - s_L^\ominus)$$

donde hay que poner todos los valores molares, no másicos; para el H₂O, $h_{f,V}^\ominus = -286 + 0,018 \cdot 4,2 \cdot (373 - 298) + 0,018 \cdot 2260 + 0,018 \cdot 1,9 \cdot (298 - 373) = -242\text{ kJ/mol}$. Para pasar de un estado real estándar gaseoso a los valores para el estado líquido virtual, se procede a la inversa.

Aunque hasta aquí hemos supuesto que las entalpías de formación se determinan experimentalmente por calorimetría (directamente, o con ayuda de la regla de Hess), y que las entropías se determinan a partir de cálculos de c_p espectroscópicos o calorimétricos, la verdad es que la medida más precisa de datos termoquímicos se basa en la medida directa de la fuerza electromotriz, ε , en una pila electroquímica, que está relacionada con la función de Gibbs de reacción a través del trabajo eléctrico. En efecto, $dG = dW = -\varepsilon dq = -zFdn$, siendo dq la carga eléctrica que fluye, que es función del flujo de iones dn y su carga eléctrica unitaria z , siendo F la carga de un mol de electrones, conocida como constante de Faraday, $F=96500\text{ C}$. Por tanto, a 25 °C y 100 kPa, $g_r^\ominus = -\varepsilon^\ominus zF$, y a otra temperatura $g_r = -\varepsilon zF = h_r + T(d\varepsilon/dT)zF$.

El hecho de que g_f^\ominus sea positiva indica que el compuesto puede ser inestable y descomponerse en sus elementos; mirando en la Tabla, el diamante tiene $g_f^\ominus > 0$ y no por ello se transforma fácilmente en grafito ([P-9.3](#)); el acetileno tiene una gran g_f^\ominus , y efectivamente puede descomponerse fácilmente, por lo que las botellas van rellenas de una matriz sólida porosa que lo estabiliza; los sucedáneos de la gasolina, el diésel y el queroseno, y los óxidos de nitrógeno que se forman a alta temperatura, también tienen $g_f^\ominus > 0$ y sin embargo son bastante estables.

Por otra parte, el hecho de que g_f^\ominus sea muy negativa sólo indica que el compuesto no se puede descomponer espontáneamente en sus elementos, pero no quiere decir que el compuesto sea estable, porque puede que se descomponga espontáneamente en otros compuestos más estables, como le pasa al peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), cuya $g_f^\ominus = -130\text{ kJ/mol}$ y sin embargo a $p=\text{cte}$ se descompone según la reacción $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ casi por completo.

Función de Gibbs de reacción y trabajo máximo

$$g_r^\ominus \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p^\ominus, T^\ominus} = -A^\ominus = \sum_{i=1}^C \nu_i g_i^\ominus = h_r^\ominus - T^\ominus s_r^\ominus = w_{u,\text{min}}^\ominus = \psi_r^\ominus$$

A mediados del XIX se creía que la medida de la afinidad química, A , era la entalpía de reacción, h_r , lo cual es sólo aproximado para bajas temperaturas, ya que en general (derivando $G=H-TS$) se tendrá que $A = -g_r = -h_r + Ts_r$, y el término Ts_r solo será dominante a altas temperaturas.

La variación de la afinidad con la temperatura es:

$$g_r = -A = h_r - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{p,\xi} \Rightarrow \left. \frac{\partial g_r}{\partial T} \right|_{p,\xi} = h_r = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{p,\xi}$$

llamada ecuación de [van't Hoff](#). También, por inversión del orden de derivación, se obtiene la variación de la entalpía de reacción con la temperatura (también llamada ecuación de Kirchhoff):

$$\left. \frac{\partial h_r}{\partial T} \right|_{p,\xi} = \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T} \right|_{p,\xi} = \left. \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} \right|_{p,\xi} = \sum_{i=1}^c v_i c_{p_i}$$

que es un valor relativamente pequeño porque unos coeficientes son positivos y otros negativos, i.e. la entalpía de reacción varía poco con la temperatura.

[Ej. 9.2 Redundancia en los datos tabulados](#), [P-9.2 H₂O](#), [P-9.3 diamante](#).

B03-NOV-03. PODER CALORÍFICO. EXERGÍA DE LAS REACCIONES. PILAS DE COMBUSTIBLE

Considerando una reacción concreta dada, $0 = \sum v_i M_i$, se definen la energía interna, la entalpía, la entropía, la función de Gibbs (entalpía libre), el volumen, y la cantidad de sustancia, de reacción, como:

$$u_r \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{p,T}, \quad h_r \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p,T}, \quad s_r \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{p,T}, \quad g_r \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p,T}, \quad v_r \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{p,T}, \quad n_r \equiv \left. \frac{\partial n}{\partial \xi} \right|_{p,T} = \sum_{i=1}^c v_i$$

Dichos valores suelen referirse a las condiciones estándar (25 °C, 100 kPa) y entonces se pone $u_r^\ominus, h_r^\ominus \dots$ (n_r no depende de T y p). Para reacciones en fase gaseosa (válido incluso con alguna fase condensada porque su volumen específico es despreciable), el volumen de reacción, con el modelo de gas ideal, es:

$$v_r = \left. \frac{\partial (nRT/p)}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^c v_i$$

Nótese que, para poder combinar distintas reacciones, las condiciones estándar deben asumirse con entrada y salida de los componentes por separado (para la energía daría casi igual, pero para la entropía y la función de Gibbs no).

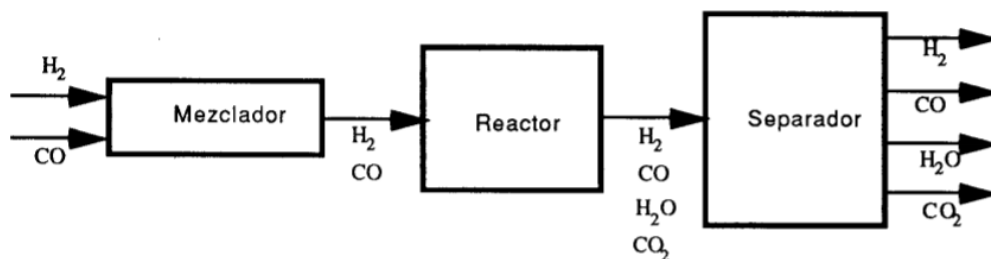


Fig. 9.2. Esquema de procesos de mezcla y reacción para explicar la diferencia entre considerar como entrada/salida los flujos de sustancias puras o mezcladas.

Se llama '**poter calorífico**', PC (*heating value*, HV), al calor que liberaría una reacción a $T=\text{cte}$ (con $W=0$), normalmente por unidad de masa o molar de uno de los componentes (el combustible, si es con aire, pero si es con otro oxidante, o en motores cohete, hay que especificarlo), y normalmente a presión constante, por lo que será $PC = -h_r = -\sum v_i h_{f_i}$. Como la entalpía de reacción varía poco con la presión y la temperatura (para una misma fase), suele sobreentenderse que se trata de los valores en condiciones estándar, $PC^\ominus = -h_r^\ominus = -\sum_{i=1}^c v_i h_{f_i}^\ominus$.

Como en las condiciones estándar el agua pura está en estado líquido, y el mayor interés de la combustión es para temperaturas altas en las que el agua estaría en fase gaseosa, se distingue entre el PC superior (PCS, o HHV) que

es el anterior, y PC inferior (PCI, o LHV), que es el anterior sustrayéndole la entalpía para pasar de agua líquida a 25 °C a agua vapor a 25 °C (a la presión de equilibrio, $p_v=3,17$ kPa, no a 100 kPa), $h_{LV,25}=2,4$ MJ/kg=44 kJ/mol.

Entalpía de reacción y poder calorífico a $p=cte$:
$$h_r^\oplus \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p^\oplus, T^\oplus} = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f_i}^\oplus = \sum_{i=1}^C \frac{\dot{n}_i h_{f_i}^\oplus}{\dot{n}_{fuel, in}} \equiv -PC \quad \left(PCS; PCI \text{ si } h_{f_{H_2O}}^\oplus(v) \right)$$

La entalpía de reacción suele tener una pequeña variación con la temperatura:

$$\left. \frac{\partial h_r}{\partial T} \right|_{p, \xi} = \left. \frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T} \right| = \left. \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} \right| = \sum_{i=1}^C \nu_i c_{p_i}$$

ya que todos los c_p son del mismo orden de magnitud, y los ν_i tienen signos opuestos para los reactivos y los productos, de suma casi nula.

A volumen constante (e.g. bomba calorimétrica), el calor desprendido es la variación de energía interna, no de entalpía, pero la diferencia numérica no suele ser grande; la relación entre ambas es:

$$u_r^\oplus = h_r^\oplus - p^\oplus \nu_r^\oplus \stackrel{MGI}{=} h_r^\oplus - RT^\oplus \sum_{i=1}^C \nu_i$$

A veces se habla del ‘calor de reacción’, que en Termodinámica sería el calor que recibe el sistema reactante, y por tanto de signo opuesto al poder calorífico (que es el calor saliente).

Se dice que una reacción es exotérmica si libera energía química (i.e. si desprende calor a $T=cte$ o calienta un sistema adiabático), y endotérmica si lo absorbe energía (en forma de calor del ambiente, o en forma de energía térmica interna del propio sistema). Si a la nomenclatura de una reacción se añade el calor cedido/absorbido, e.g. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 286$ kJ/mol (a 25 °C y 100 kPa), la ecuación sirve de balance molar (1+½ dan 1 mol), de balance másico (0,002+½·0,032=0,018 kg), y de balance energético ($h_{f_{H_2}}^\oplus + \frac{1}{2} h_{f_{O_2}}^\oplus = h_{f_{H_2O}}^\oplus + PCS$; 0+0=-286+286 kJ/mol).

NOTA. En las reacciones de combustión, el poder calorífico se atribuye al combustible (se supone que el oxidante está disponible libremente como oxígeno en el aire), pero no hay que olvidar que en realidad corresponde al conjunto de la reacción; si no hay oxidante, el poder calorífico de un combustible es solo su exceso de energía térmica respecto al estado de equilibrio con el ambiente (a $p=cte$, sería $PC=mc_p(T-T_a)$). Se podría argüir que la entalpía de formación del aire es nula y la del fuel no, pero eso es un convenio (e.g. la entalpía de formación del H_2 también se toma igual a 0); la energía química está asociada a los enlaces químicos que se forman y se rompen, tanto en el fuel como en el oxidante.

Exergía química

La exergía es una función de estado (del sistema más la atmósfera) y sus variaciones se aplican a cualquier proceso, incluidas las reacciones químicas. La novedad aquí es que queremos conocer la exergía de sustancias que no existen en la atmósfera de referencia, por lo que necesitamos reacciones químicas para sintetizarlas. El análisis se basa en el hecho de que, para un proceso en T y p constantes, el cambio de exergía es igual al cambio de función de Gibbs, $\Delta \Phi|_{T,p} = \Delta G$. Para un sistema de flujo estacionario, el trabajo útil mínimo para que su grado de avance, ξ , avance en un mol (o el trabajo útil máximo obtenido) es, por lo tanto, su función de Gibbs de reacción: $w_{u, min} = dG/d\xi|_{T,p} = g_r = \psi_r$. Las reacciones con exergía de reacción negativa ($g_r < 0$) se dicen exergónicas (cuando era con entalpía de reacción negativa se llamaban exotérmicas, $h_r < 0$), y endoergónicas si $g_r > 0$. Una reacción con $g_r < 0$ tiene afinidad positiva ($A = -g_r > 0$) y se dice que es espontánea o viable sin necesidad de forzamiento, mientras que una reacción con $g_r > 0$ sería no-espontánea o no-viable); pero la viabilidad real de una reacción depende del resto del universo, y así, aunque una reacción que en un estado dado presenta una afinidad $A < 0$ es imposible que avance si se trata de un sistema aislado, pudiera acoplarse a otras reacciones si no estuviese aislada y progresar con cierta velocidad $\dot{\xi} > 0$ aunque fuera $A < 0$, siempre que $\sum A_i > 0$ para el conjunto de las reacciones.

Queremos saber el trabajo mínimo para obtener un componente químico puro a partir de una atmósfera de referencia (exergía química). Ya se ha visto que para una sustancia que existe en la atmósfera de referencia, la exergía molar de separación es $\psi_i = -R_u T^\oplus \ln x_{i0}$, cuyos valores se muestran en la Tabla 1 (por ejemplo, $\psi_{Ar} = -R_u T^\oplus \ln x_{Ar} = -8.3 \cdot 298 \cdot \ln 0.0095 = 11.5$ kJ/mol), excepto para el vapor de agua, como ya se sabe, porque cambia de fase; a $p^\oplus = 100$ kPa y $T^\oplus = 298$ K (o 288 K), el H₂O disuelta en el aire está en estado gaseoso, mientras que una vez separada y pura, está en estado líquido. Pero la exergía del agua líquida a 100 kPa y 298 K es prácticamente igual a la del líquido saturado a 298 K y $p_{v,298K} = 3,17$ kPa, porque el efecto de la presión es despreciable tanto en la entalpía como en la entropía, y esa es la misma exergía que la del vapor saturado en esas mismas condiciones pues $h_{LV} - T_{SLV} = 0$. Bastará pues calcular la variación de exergía del agua en estado gaseoso desde la mezcla atmosférica hasta el estado gaseoso a $p^*_{H_2O}(T^\oplus) = 3,17$ kPa y $T^\oplus = 298$ K, que es $\psi_{H_2O} = -R_u T^\oplus \ln(x_{H_2O} p^\oplus / p^*(T^\oplus)) = -R_u T^\oplus \ln \phi = -8.3 \cdot 298 \cdot \ln 0.60 = 1.26$ kJ/mol, para una HR $\phi = 0,60$.

Tabla 1. Exergía molar para la obtención de componentes puros de la atmósfera de referencia ($p_0 = 100$ kPa).

Componente	Si $T_0 = 288$ K y HR = 60 %		Si $T_0 = 298$ K y HR = 60 %	
	Fracción molar x_i	Exergía molar ψ_i	Fracción molar x_i	Exergía molar ψ_i
N ₂	0.7720	0.62 kJ/mol _{N₂}	0.7651	0.66 kJ/mol _{N₂}
O ₂	0.2080	3.8 kJ/mol _{O₂}	0.2062	3.9 kJ/mol _{O₂}
H ₂ O	0.0102	1.2 kJ/mol _{H₂O}	0.0190	1.3 kJ/mol _{H₂O}
Ar	0.0095	11 kJ/mol _{Ar}	0.0094	12 kJ/mol _{Ar}
CO ₂	0.0003	20 kJ/mol _{CO₂}	0.0003	20 kJ/mol _{CO₂}

Para una sustancia que no se encuentra en la atmósfera de referencia, e.g. el CO, se debe establecer una reacción química para producirla a partir de las sustancias existentes, e.g. $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$, y el proceso se organiza como en la Fig. 1.

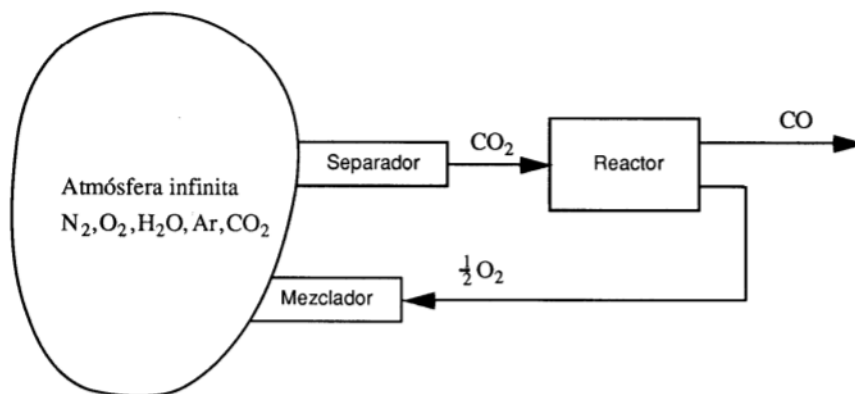


Fig. 1. Esquema ideal de obtención de un compuesto, e.g. CO, a partir de una atmósfera que no lo contiene, pero que lo puede generar por reacción química.

El procedimiento anterior se puede generalizar para obtener la exergía estándar de síntesis de una especie química M_1 a partir de las especies presentes en la atmósfera de referencia:

$$\psi_{M_1}^\oplus = \psi_r^\oplus - \sum_{i=2}^C v_i \psi_{M_i}^\oplus = g_{f,M_1}^\oplus + \sum_{i=2}^C v_i (g_{f,M_i}^\oplus - \psi_{M_i}^\oplus) \quad \text{para } 0 = M_1 + \sum_{i=2}^C v_i M_i$$

Nótese la diferencia entre la exergía de una sustancia y la exergía de una reacción, porque a veces se confunde en las reacciones de combustión. Por ejemplo, cuando uno dice descuidadamente la 'energía disponible de un combustible', generalmente se refiere a la exergía de reacción con oxígeno del aire y no realmente a la exergía del combustible.

$$\text{Balance exergético: } \Delta \Phi = \Delta(E + p_0 V - T_0 S)_{n_i} + \sum n_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0} = W_u + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - T_0 S_{gen} + \sum_{\text{openings}} \int \psi_e \dot{n}_e dt$$

Ejemplo (CH₄)

Calor. La entalpía estándar para la reacción de combustión del metano, $\text{CH}_4+2\text{O}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$, es $h_r^\oplus = h_{f,\text{CO}_2}^\oplus + 2h_{f,\text{H}_2\text{O}}^\oplus - h_{f,\text{CH}_4}^\oplus - 2h_{f,\text{O}_2}^\oplus = -393.52 - 2 \cdot 285.93 - (-74.85) - 2 \cdot 0 = -890.3$ kJ/mol_{CH₄} (i.e. su PCS es 890 kJ/mol).

Trabajo. La exergía del metano es $\psi_{\text{CH}_4}^\oplus = \psi_{\text{CO}_2}^\oplus + 2\psi_{\text{H}_2\text{O}}^\oplus + \psi_r^\oplus - 2\psi_{\text{O}_2}^\oplus = 20 + 2 \cdot 1.3 + 818 - 2 \cdot 3.9 = 831$ kJ/mol_{CH₄}, y su exergía de combustión es $\psi_r^\oplus = g_r^\oplus = g_{\text{CO}_2}^\oplus + 2g_{\text{H}_2\text{O}}^\oplus - g_{\text{CH}_4}^\oplus - 2g_{\text{O}_2}^\oplus = -394.38 - 2 \cdot 237.18 - (-50.79) - 2 \cdot 0 = -818.0$ kJ/mol_{CH₄}. Si tuviéramos solo la atmósfera estándar (y no los pozos de gas natural), obtener metano puro costaría al menos 831 kJ/mol_{CH₄} de trabajo; ahora, con este metano, podríamos quemarlo y obtener 890 kJ/mol_{CH₄} de calor y nada de trabajo (luego, podríamos hacer funcionar un motor térmico típico con este calor y obtener unos 300 kJ/mol_{CH₄} de trabajo; 30% de los 890 kJ/mol_{CH₄}); o podríamos realizar la misma reacción química en una pila de combustible y obtener como máximo 818 kJ/mol_{CH₄} de trabajo (los 12 kJ/mol_{CH₄} adicionales de trabajo podrían obtenerse mediante la mezcla reversible de los gases de escape con la atmósfera), aunque con la presente tecnología de pilas de combustible solo se producirían unos 450 kJ/mol_{CH₄} de trabajo ($\eta=50\%$ de los 890 kJ/mol_{CH₄}), más que con el motor térmico. Nótese que los 818 kJ/mol_{CH₄} de trabajo máximo obtenible se refieren a las condiciones estándar de CH₄ puro con O₂ puro; el trabajo máximo que se puede obtener con el metano y el aire en una pila de combustible ideal sería ese, menos el trabajo necesario para obtener el oxígeno del aire, es decir, $818 - 2 \cdot 3.9 = 810$ kJ/mol_{CH₄}.

Resumen: una reacción $F+O=P+Ex$ puede dar solo calor, Q , o calor y trabajo, $W+Q$, o solo trabajo, W (si el proceso es adiabático y cambia el volumen), o no intercambiar energía por la frontera, $Q=W=0$ (si el proceso es adiabático y sin cambio de volumen); e.g. la combustión del metano, CH₄, puede dar un máximo de calor de PCS= $-h_r=890$ kJ/mol, un máximo de trabajo de $w_{\text{max}} = \psi_{f,\text{synth}} = (-50) + 2 \cdot 0 - (-394) - 2 \cdot (-237) = 818$ kJ/mol, o una combinación de calor y trabajo incluyendo el caso $Q=W=0$ de la combustión adiabática a $p=\text{cte}$ o a $V=\text{cte}$. La síntesis del metano requeriría un poco más de trabajo, $\psi_{\text{CH}_4} = \psi_{\text{CO}_2} + 2\psi_{\text{H}_2\text{O}} + \psi_{f,\text{synth}} - 2\psi_{\text{O}_2} = 20 + 2 \cdot 1.3 + 818 - 2 \cdot 3.9 = 831$ kJ/mol. Para el Jet A-1, supuesto C₁₂H₂₄, PCS=7926 kJ/mol=47 MJ/kg, $w_{\text{max}}=7696$ kJ/mol=46 MJ/kg, y PCI=7398 kJ/mol=44 MJ/kg; pero si se desprecian los valores de formación (e.g. para 12C+12H₂), PCS=8150 kJ/mol=49 MJ/kg y PCI=7624 kJ/mol=45 MJ/kg.

Ejercicio. Comparar el coste de producir H₂ a 70 MPa (a veces escrito CH₂ por comparación con LH₂), con el de LH₂ a 20 K (a partir del gas en condiciones estándar). Sol.: 15 % y 30 % del HHV, respectivamente. Este es el trabajo mínimo necesario (exergía) para el proceso termomecánico; no se contempla el trabajo mínimo necesario para obtener el gas a partir de la atmósfera ([exergía química](#)), que ya sería del 83 % del HHV.

Pilas de combustible

Una pila de combustible (*fuel cell stack*, FC) es una batería eléctrica que puede operar en régimen estacionario porque se alimenta con los reactivos y se van extrayendo los productos (en una batería convencional todo está encerrado y solo puede cargarse o descargarse de electricidad). En la FC los reactivos están separados por un electrolito (como en las baterías), y en contacto con sendos electrodos (como en las baterías) por donde fluyen los electrones al circuito eléctrico exterior, el cual se cierra con un flujo de iones interior a través del electrolito.

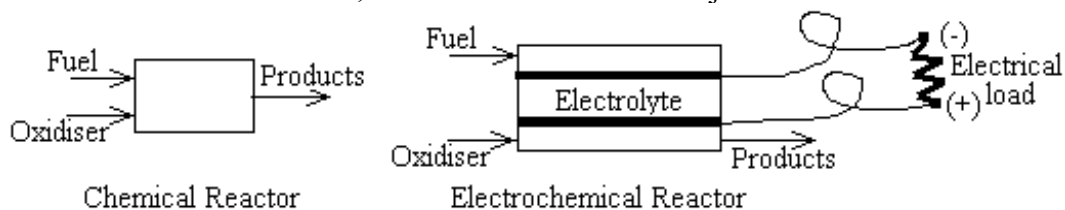


Fig. 2. Comparativa de un reactor químico (cámara de combustión) con un reactor electroquímico (FC).

Hay 4 tipos principales de pilas de combustible:

- **PEMFC** (de membrana polimérica, *Proton-Exchange Membrane*), son las más usadas (>95 % de las fabricadas), $\eta=50\%$, operan a $\approx 80^\circ\text{C}$. Las PEMFC se construyen a partir del conjunto MEA (*Membrane Electrode Assambly*) que consta de la membrana electrolítica sólida ([Nafion](#)), recubierta de una emulsión de polvo de grafito y platino, prensados por ambas caras con papel carbón, a través de cuyos poros fluyen los gases desde los canales de alimentación. Las reacciones electroquímicas tienen lugar en los contactos triples donde se juntan el electrolito (nafión), el catalizador (nanopartículas de platino), y el electrodo

(partículas de carbón prensadas); en el ánodo en esa triple unión se generan los iones de hidrógeno, $H_2=2H^++2e^-$, que atraviesan el electrolito y se consumen en el cátodo con el oxígeno, $\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^-=H_2O$.

- **AFC** (alkalinas), requieren H_2 y O_2 muy puros. Son las usadas en el espacio, con $\eta=70\%$, pero son tóxicas.
- **MCFC** (de carbonatos fundidos), son las más potentes (casi 100 MW), pero han de operar a $>300\text{ }^\circ\text{C}$.
- **SOFC** (de óxido), aceptan cualquier combustible, pero han de operar a $>700\text{ }^\circ\text{C}$.

Las reacciones dentro de una pila de combustible, aunque globalmente den los mismos productos (e.g. $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$), no son de combustión porque no se autopropagan (la pila deja de consumir tan pronto de desconecta la carga). Un quemador no premezclado (por ejemplo, un encendedor de gas) es controlable como una pila (tan pronto como se detiene la inyección de combustible, cesa la combustión), pero hay que volver a encender si se apaga. Un combustor catalítico se parece más a una pila de combustible: puede reiniciarse sin necesidad de re-encender. Pero la diferencia esencial es que la pila de combustible genera directamente potencia eléctrica (y térmica), y el combustor sólo potencia térmica (que con un motor podría generar potencia eléctrica o mecánica).

Nótese que dos dispositivos electroquímicos similares, uno trabajando como electrolizador (PEMEL) a $>200\text{ }^\circ\text{C}$ y el otro como pila (PEMFC) a $<100\text{ }^\circ\text{C}$, formarían un motor térmico de estado sólido con $\eta>60\%$ (los dispositivos termoeléctricos dan $\eta<10\%$).

Actualmente la producción de hidrógeno es casi toda por reformado de gas natural con vapor (SRM: $CH_4+H_2O=CO+3H_2$), que hay que separar. Si domináramos la carbonización seca, $CH_4=C+2H_2$, sería mucho más fácil.

En aviación, cada vez se necesita más potencia auxiliar (APU) eléctrica \rightarrow FC (PEM es lo mejor, pero el H_2 no puede llevarse en depósitos, y lo mejor es por reformado del Jet A-1 (2017-[Zhang](#)) o con aluminio en polvo y agua.

9.44. En una novela ("[The Martian](#)", A. Weir, 2011) se dice que para conseguir 500 L de agua (para regar plantas en una base marciana), se van a usar 250 L de hidracina (N_2H_4) y otros 250 L de CO_2 líquido. La hidracina se obtiene de un depósito de combustible, y se hace gotear sobre un catalizador para descomponerla en N_2 y H_2 . El dióxido de carbono se obtiene de la atmósfera marciana, y se dice que un 'oxigenador' da un litro de O_2 (liq), por cada litro de CO_2 (liq). Se pide:

a) Calcular la masa, el volumen, y la cantidad de O_2 (liq) obtenible de 1 L de CO_2 (liq) por disociación completa. ¿Y si fuesen gases, cuántos litros de O_2 se obtendrían de un litro de CO_2 ?

El máximo obtenible en la disociación completa es 1 mol de O_2 por cada mol de CO_2 . Ahora hay que ver las masas molares y densidades. La relación másica será de $32/44=0,73$ kg de O_2 por kg de CO_2 . Pero la densidad del CO_2 (liq) varía mucho con la temperatura (Fig. 3). La relación volumétrica en fase líquida, tomando $\rho_{CO_2}=1180\text{ kg/m}^3$, es de 0,75 L/L, pero a $30\text{ }^\circ\text{C}$ la densidad sería la mitad y por tanto solo daría $0,75/2=0,38$ L/L de LOX.

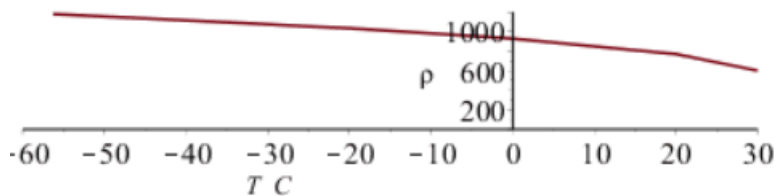


Fig. 3. Densidad del CO_2 (liq) en función de la temperatura ($T_{tr}=-56,6\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{cr}=31,1\text{ }^\circ\text{C}$).

Si se tratase de gases en las mismas condiciones de presión y temperatura, efectivamente se obtendría un litro de O_2 por cada litro de CO_2 con la hipótesis de gases ideales (de $pV=nRT$, $V/n=cte$), más un pequeñísimo volumen de partículas de carbono.

Nótese que para que el CO_2 esté líquido, la temperatura ha de estar en el rango $T_{tr}<T<T_{cr}$ (i.e. $T=-56..31\text{ }^\circ\text{C}$) y la presión ha de ser mayor que la del punto triple, $p>p_{tr}=518\text{ kPa}$, lo cual es razonable para su almacenamiento

en Marte, pero para tener LOX la temperatura ha de ser $T < T_{cr} = 155 \text{ K} = -118 \text{ °C}$, que parece demasiado fría incluso en Marte (entonces el depósito no podría ser hermético). La [temperatura en la superficie de Marte](#) depende mucho de la posición del Sol, con valores típicos sud-ecuatoriales diurnos en el verano marciano de $0..20 \text{ °C}$, y nocturnos de $-80..-50 \text{ °C}$, que en invierno pasan a ser $-30..0 \text{ °C}$ y $-100..-70 \text{ °C}$ respectivamente (en las regiones polares puede llegarse a unos -140 °C en invierno). En la novela la latitud está en $-6..31^\circ\text{N}$.

b) En la práctica, la descomposición del CO_2 se puede hacer con una primera etapa electrolítica o termolítica que da $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, y una segunda etapa catalítica que daría $\text{CO} = \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Determinar las entalpías de reacción estándar de las tres reacciones de descomposición del CO_2 , y compararlas.

$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2 - 394 \text{ kJ/mol}$, $\text{CO}_2 = \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 - 283 \text{ kJ/mol}$, $\text{CO} = \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 - 111 \text{ kJ/mol}$; la 1ª es suma de la 2ª y la 3ª.

c) Determinar la entalpía de reacción estándar de la descomposición de la hidracina, y calcular la temperatura adiabática que alcanzarían los gases.

La hidracina solo puede estar líquida en el rango $T_{tr} < T < T_{cr}$ (i.e. $T = 2..380 \text{ °C}$) y presiones superior a la del punto triple, $p > p_{tr} = 500 \text{ Pa}$. Suponiendo descomposición completa, $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$, $\text{PCI} = 50,6 \text{ kJ/mol}$, $T_{ad} = 795 \text{ K}$, pero como es tan baja es mejor usar los c_p en frío, y da $T_{ad} = 887 \text{ K}$. Pero la descomposición de la hidracina no es completa, sino que se forma bastante amoniaco. Tanto la hidracina como el amoniaco son muy tóxicos.

d) Determinar los volúmenes mínimos de N_2H_4 y de CO_2 líquido para obtener los 500 L de agua.

Vemos que el máximo H_2 obtenible es de 2 mol de H_2 por cada mol de N_2H_4 , y, con las masas molares y densidades resulta que, para obtener 500 L de agua líquida, que a temperaturas ordinarias son unos 500 kg o $500/0,018 = 27\,600 \text{ mol}$ de agua, se necesitan 27 600 mol de H_2 y 12 800 mol de O_2 , que con las relaciones de descomposición anteriores requieren un mínimo de 13 800 mol de CO_2 (610 kg) y otros 13 800 mol de N_2H_4 (416 kg), y con las densidades de líquido, 520 L de $\text{CO}_2(\text{liq})$ y 440 L de $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liq})$.

Conclusión: no bastan 250 L de $\text{CO}_2(\text{liq})$ y 250 L de $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liq})$ como se dice en el enunciado, sino que hacen falta al menos 520 L de $\text{CO}_2(\text{liq})$ y 440 L de $\text{N}_2\text{H}_4(\text{liq})$. Y si se supone que el $\text{CO}_2(\text{liq})$ está a unos 20 °C sería todavía más: $\rho_{20^\circ\text{C}} = 777 \text{ kg/m}^3$ y por tanto harían falta 790 L de $\text{CO}_2(\text{liq})$ en vez de los 520 L anteriores.

En principio, podría parecer intuitivo que si para obtener un mol de H_2O hace falta $1/2 \text{ mol}$ de CO_2 y $1/2 \text{ mol}$ de N_2H_4 , y las tres sustancias en estado líquido tienen casi la misma densidad (1000, 1180, ,1010)... Pero intervienen las masas molares, pues el volumen es $V = nM/\rho$, las cuales difieren mucho, siendo 18, 44, y 32 g/mol respectivamente.

[9.4. Fuel cell car](#)

B04-NOV-04. COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO. SENSIBILIDAD FRENTE A CAMBIOS DE $T, P, O X_i$

Dadas unas cantidades de sustancia iniciales (no importa la fase) y fijadas la T y la p , ¿puede predecirse la composición de equilibrio? No; hay que saber además cuáles son las reacciones que van a ocurrir y eso depende de los catalizadores (cinética química). Pero si se conocen las reacciones, sí, como demuestra la regla de las fases ampliada para sistemas reactantes, que se desarrolla a continuación.

Sea E el número de especies conservativas (clase de átomos presentes, como C, H, O, N, etc.) y sea C el número de componentes distinguibles (e.g. C, CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂, H₂O...); por supuesto que $C > E$, y como existen E ecuaciones de conservación sólo se podrán establecer $R = C - E$ reacciones independientes. Si los C componentes pueden distribuirse entre F fases, el estado de equilibrio queda totalmente determinado por los valores de T, p y los μ_i de cada componente i , es decir, las $2 + C$ magnitudes intensivas que son uniformes en el estado de equilibrio. Las únicas ligaduras son las F ecuaciones de Gibbs-Duhem (una para cada fase):

$$0 = S_j dT - V_j dp + \sum n_{ij} d\mu_i \quad f = 1..F$$

y las R ecuaciones independientes de acoplamiento químico:

$$A_r = -\sum \nu_r \mu_i = 0 \quad \forall r = 1..R$$

Luego el número de parámetros independientes (grados de libertad o varianza) V será:

$$V = 2 + C - F - R = 2 + E - F$$

A veces no es fácil determinar C, F y R ; ¿cómo saber si algún componente se agota y no existe en el equilibrio?, ¿cómo saber si algún componente no es soluble en una fase?, ¿cómo saber qué reacciones hay que considerar?, ¿la neutralidad eléctrica en las disoluciones de electrolitos o en gases ionizados es una ecuación nueva? Sin embargo, la regla de las fases de Gibbs sigue siendo válida en cualquier caso.

Constante de equilibrio

Equilibrio termodinámico $\rightarrow G = G_{\min} \rightarrow dG = -SdT + Vdp - Ad\xi = 0 \rightarrow A = 0$ a $T = \text{cte}$ y $p = \text{cte}$.

Desarrollando $A(T, p, x_i) \equiv -\sum \nu_i \mu_i = -\sum \nu_i \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) - \sum \nu_i RT \ln \frac{x_i p}{p^\ominus} = RT \ln K(T, p^\ominus) - RT \ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{x_i p}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$

donde se ha agrupado $\sum \nu_i \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) = -RT \ln K(T, p^\ominus)$, que solo depende de la temperatura, para poder simplificar y sustituir $A = 0$ por $K(T, p^\ominus) = \prod_{i=1}^C \left(\frac{x_i p}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$, que se llama constante de equilibrio (no depende de x_i).

Vamos a demostrar que $\ln K \approx a + b/T$. Partimos de su definición, $RT \ln K(T, p^\ominus) = -\sum \nu_i \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) = A(T, p^\ominus)$

\rightarrow

$\ln K(T, p^\ominus) = A(T, p^\ominus)/(RT)$, pero la Ec. de van't Hoff era $\partial(A/T)/\partial(1/T) = -h_r$, luego, $\partial(R \ln K)/\partial(1/T) = -h_r \approx \text{cte} \rightarrow \ln K = C - h_r^\ominus/(RT)$, y la C se obtiene particularizando al valor estándar $\ln K^\ominus = A^\ominus/(RT^\ominus) = C - h_r^\ominus/(RT^\ominus)$, quedando $\ln K(T, p^\ominus) = A^\ominus/(RT^\ominus) + h_r^\ominus/(RT^\ominus) - h_r^\ominus/(RT) = -g_r^\ominus/(RT^\ominus) + h_r^\ominus/(RT^\ominus) - h_r^\ominus/(RT) = -g_r^\ominus/(RT^\ominus) + (h_r^\ominus/(RT^\ominus))(1 - T^\ominus/T)$.

(la Ec. de van't Hoff se deducía de $g_r = h_r - T s_r = -A$, $dG = -SdT + Vdp - Ad\xi \rightarrow dA/dT = s_r \rightarrow \partial(A/T)/\partial(1/T) = -h_r$.)

Composición de equilibrio. En mezclas de gases ideales, con $\ln K \approx a + b/T$, basta saber las funciones estándar:

$$A = 0 \Rightarrow \prod_{i=1}^C x_i^{\nu_i} = K(T, p^\ominus) \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_i} = \exp \left[\frac{-g_r^\ominus}{RT^\ominus} + \frac{h_r^\ominus}{RT^\ominus} \left(1 - \frac{T^\ominus}{T} \right) \right] \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_i}$$

Las ecuaciones de equilibrio químico dan lugar a sistemas no-lineales difíciles de resolver, pero hay programas de ordenador preparados para ello ([ver CEA NASA](#))

P-9.6. Considérese la descomposición isobárica del CO_2 en CO y O_2 , teniendo inicialmente 1 mol de CO_2 a 25°C y 100 kPa. Se pide:

a) Determinar la composición de equilibrio.

La estequiometría a considerar es $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, y la mezcla a considerar es $a\text{CO}_2 = x_{\text{CO}_2}\text{CO}_2 + x_{\text{CO}}\text{CO} + x_{\text{O}_2}\text{O}_2$.

Las 4 incógnitas $\{a, x_{\text{CO}_2}, x_{\text{CO}}, x_{\text{O}_2}\}$ se determinan con las 4 ecuaciones:

Normalización (eqNX): $1 = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{O}_2}$

Balance de C (eqBC): $a = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}}$

Balance de O (eqBO): $2a = 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + 2x_{\text{O}_2}$

Equilibrio Q . (eqEQ):

$$\prod_{i=1}^C x_i^{v_i} = \frac{x_{\text{CO}} \sqrt{x_{\text{O}_2}}}{x_{\text{CO}_2}} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum v_i} K(T, p^\ominus) = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum v_i} \exp\left[\frac{-g_r^\ominus}{RT^\ominus} + \frac{h_r^\ominus}{RT^\ominus} \left(1 - \frac{T^\ominus}{T}\right)\right]$$

donde $\sum v_i = 1 + 1/2 - 1 = 1/2$, $p = p^\ominus$; $g_r^\ominus = (-137) + (1/2) \cdot 0 - (-394) = 257$ kJ/mol, $h_r^\ominus = (-111) + (1/2) \cdot 0 - (-394) = 283$ kJ/mol, y por tanto $K(T, p^\ominus) = \exp(10,34 - 34000 \cdot K/T)$. Antes de resolver el sistema de ecuaciones, la última ecuación ya enseña que solo habrá un poco de todos los componentes cuando $K(T, p^\ominus)$ sea de orden unidad (ni muy grande para que desaparezca el reactivo, ni muy pequeña para que apenas se generen productos), i.e. para temperaturas del orden de $T = 34000 \cdot K / 10,34 = 3300$ K. El sistema se puede reducir a 1 ecuación con 1 incógnita:

$$2x_{\text{O}_2}^{3/2} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{1/2} \exp\left(-10,34 + \frac{34000 \text{ K}}{T}\right) + 2x_{\text{O}_2} + x_{\text{O}_2} = 1$$

b) Calcular a qué temperatura la fracción molar de oxígeno es del 25%.

Para $x_{\text{O}_2} = 0,25$, la ecuación anterior da $T = 3300$ K, y por tanto $x_{\text{CO}} = 0,50$, y $x_{\text{CO}_2} = 0,25$.

c) Representar la composición de equilibrio en función de la temperatura.

La $T(x_{\text{O}_2})$ es explícita, pero la $x_{\text{O}_2}(T)$ no, así que se resuelve la ecuación implícita, o se construye una tabla explícita y se grafica, obteniéndose.

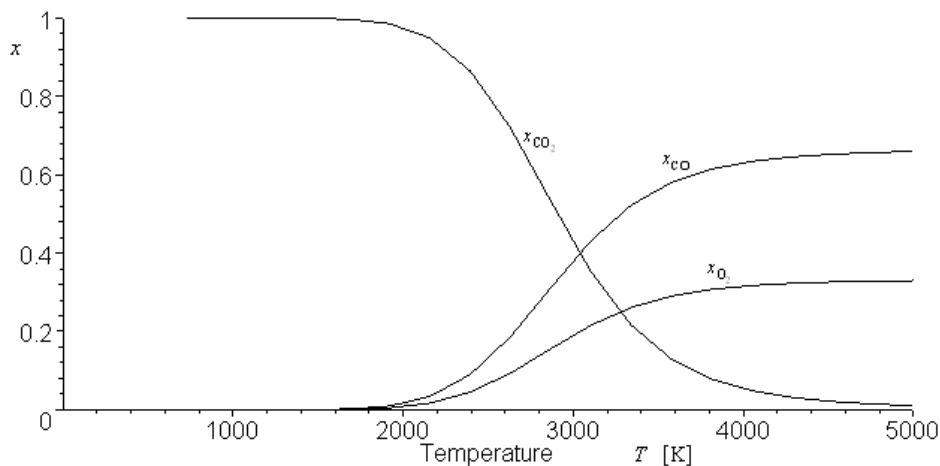


Fig. 1. Variación de la composición de equilibrio con la temperatura, a 100 kPa.

Estabilidad del equilibrio: principio de Le Chatelier

El estado de equilibrio estable de un sistema aislado es aquel que tiene entropía máxima ($dS=0$ con $d^2S>0$); si el estado no es de equilibrio, evolucionará aumentando su entropía. Si el sistema no está aislado sino en presencia de una atmósfera infinita (a $T=\text{cte}$ y $p=\text{cte}$), el equilibrio se alcanza minimizando la función de Gibbs ($dG=0$ con $d^2G<0$).

Ya se vio ([System stability](#)) que la estabilidad térmica implicaba que $c_p>0$ y la estabilidad mecánica que $\kappa>0$, pero ¿qué implica la estabilidad química? Pues se va a demostrar a continuación que la consecuencia es que, si se perturba el equilibrio químico, el sistema reaccionará tratando de contrarrestar dicha acción (principio de Le Chatelier-Braun, de 1884).

Sensibilidad del equilibrio ante perturbaciones en las variables:

- Si se aumenta la temperatura en una reacción exotérmica, el grado de avance de la reacción disminuye (para producir menos energía), y al contrario para una reacción endotérmica. La demostración se basa en la ecuación de van't Hoff, $\partial(A/T)/\partial(1/T)|_p = -h_r$.
- Si se aumenta la presión en una reacción con $n_r > 0$ (i.e. que genera cantidad de sustancia), el grado de avance disminuye (para producir menos moles), y al contrario para una reacción $n_r < 0$. La demostración se basa en que $\partial A/\partial p|_T = -v_r$, que para reacciones de gas se reduce a $\partial(A/T)/\partial(\ln p)|_T = -R \sum v_i$.
- Si un reactivo o producto se aumenta (agregando un poco), el grado de avance de la reacción cambia de modo que esta sustancia se consume (parcialmente). Para mezclas ideales, $\partial(A/T)/\partial(\ln n_i)|_{T,p} = -R(v_i + \sum v_j x_j)$.

No debe subestimarse la importancia de estos argumentos sobre viabilidad y estabilidad de las reacciones químicas, pues proporcionan una información valiosa con un mínimo esfuerzo. Considere, por ejemplo, la oxidación con oxígeno de un material elemental M (e.g. H₂, Ca, Al, C, N₂...). Podemos poner en general esa reacción como M+O₂=MO₂, y podría corresponder a un proceso de combustión rápida, una oxidación lenta o un proceso electroquímico controlado. ¿Cómo saber si M+O₂=MO₂ es un proceso natural o artificial? Pues basta con conocer la afinidad de la reacción $A = -g_r = -\sum v_i g_i$; $A > 0$ significa que puede tener lugar de forma espontánea, es decir, sin entrada de exergía, mientras que si $A < 0$ solo puede suceder con ayuda. Por ejemplo, para el carbono, C+O₂=CO₂ es un proceso natural en las condiciones habituales de T y p , que puede ocurrir lentamente si se deja solo, o rápidamente si se activa correctamente, pero no exige exergía, como se puede deducir de $A = -(-393.52) = 393,52 \text{ kJ/mol} > 0$. Y lo mismo ocurre para H₂+½O₂=H₂O, pero no para ½N₂+O₂=NO₂, ya que en este último caso $A = -33.18 \text{ kJ/mol} < 0$. Se podría argumentar que existen varios otros óxidos de nitrógeno que podrían formarse, pero todos ellos requieren una fuente de exergía para formarse. El problema de la conocida contaminación por NO_x es otra cuestión: una vez que se forman a altas temperaturas dentro de los dispositivos de combustión, su velocidad de disociación natural es demasiado lenta para nuestra conveniencia.

La adición de catalizadores solo modifica la velocidad a la que ocurre la reacción, pero no su dirección (viabilidad) ni su estado de equilibrio. Por ejemplo, un catalizador adecuado puede acelerar la lenta tasa de disociación del NO₂ (se usa [urea](#) en los motores diésel), y el platino cataliza la lenta oxidación del hidrógeno para producir una combustión rápida, pero los catalizadores no pueden hacer que una reacción no-espontánea pase a ser espontánea.

9.31. Se trata de estudiar la producción de hidrógeno por descomposición térmica de gas natural (pirólisis), CH₄=C+2H₂, en lugar del proceso de reformado con vapor actualmente usado (CH₄+H₂O=3H₂+CO). Se pide:

a) Determinar la endo-exo-termicidad de cada proceso.

La pirolisis, CH₄=C+2H₂ (inversa de la reacción de formación), es ligeramente endotérmica ($h_r^\oplus = -75 \text{ kJ/mol}$, i.e. habría que aportar 75 kJ/mol de calor a 100 kPa y 298 K). El reformado con vapor es bastante más endotérmico (habría que aportar 250 kJ/mol de calor a 100 kPa y 298 K, aunque, a mayor temperatura, entrando el agua en forma de vapor, sólo habría que aportar 250-44=206 kJ/mol). Si se compara por mol de H₂ producido, la pirolisis necesita 37,4 kJ/mol, el reformado con agua 69 kJ/mol, y la electrolisis 286 kJ/mol. (En la práctica se hace el reformado autotérmico, ATR, que es una combinación del reformado con vapor, SRM, y una oxidación parcial, POX, del metano, CH₄+½O₂=2H₂+CO, para no tener que calentar.)

(Para conseguir que la descomposición térmica del gas natural proceda como se ha dicho aquí, es necesario que el gas esté muy seco, pues el proceso de reformado es más favorable.)

b) Determinar la composición de equilibrio a 100 kPa y 1000 K en el proceso de pirólisis.

El carbono se depositará en fase sólida y no contribuye al equilibrio en fase gaseosa. Por mol de productos, $a\text{CH}_4 = b\text{C} + x_{\text{CH}_4}\text{CH}_4 + x_{\text{H}_2}\text{H}_2$, tenemos 4 incógnitas ($a, b, x_{\text{CH}_4}, x_{\text{H}_2}$) con 4 ecuaciones: la normalización ($1 = x_{\text{CH}_4} + x_{\text{H}_2}$), los balances de C y H, y el equilibrio químico, $x_{\text{H}_2}^2/x_{\text{CH}_4} = \exp(9,71 - 9003 \cdot \text{K}/T) = 2,02$, resultando $x_{\text{H}_2} = 0,73$ y $x_{\text{CH}_4} = 0,27$; i.e. la composición de equilibrio en fase gaseosa es 73% de H₂ y 27% de CH₄. Un mol de CH₄ se descompone para dar $b/a = 0,56$ mol de carbono en polvo, $x_{\text{H}_2}/a = 1,1$ mol de hidrógeno y un resto de $x_{\text{CH}_4}/a = 0,4$ mol de metano.

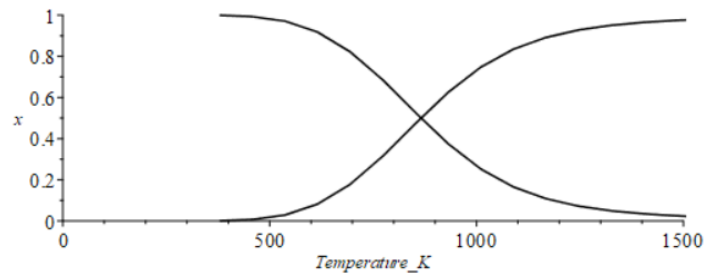
c) Indicar la influencia de la presión y la temperatura en el proceso anterior.

Por el Principio de Le Châtelier, al ser endotérmica conviene altas temperaturas (lo que favorecerá también la velocidad), y al generarse más cantidad de sustancia (1 mol de gas da 2 moles de gas) conviene bajas presiones.

En la práctica, el reformado del gas natural con vapor suele hacerse entre 900 K y 1200 K usando un catalizador de níquel sobre alúmina. Posteriormente se completa la oxidación del CO a CO₂ con catalizador de platino.

Para la pirólisis se usa también catalizador de níquel sobre alúmina, que hay que regenerar de vez en cuando quemando el carbono que se deposita.

Aunque las presiones bajas favorecen ambos procesos, no suelen usarse en ninguno de ellos, por la complejidad añadida. La representación $x_i(T)$ nos muestra la influencia de la temperatura:



d) Determinar el poder calorífico de los productos de ambos procesos, por unidad de metano inicial, y compararlos con el del metano.

El PCS del metano es 890 kJ/mol. Si se piroliza 1 mol de metano daría una mezcla (C+2H₂) con PCS=965 kJ/mol, i.e. los 890+75 añadidos. Si se reforma 1 mol de metano daría una mezcla (CO+3H₂) con PCS=1140 kJ/mol, i.e. los 890+250 añadidos.

P-9.40. Town gas. En el siglo XIX se desarrolló el gas de alumbrado o 'gas ciudad' obtenido por destilación seca de la hulla, y que fue el primer tipo de distribución canalizada de combustible (sustituido por el gas natural a finales del siglo XX). Considérese el siguiente modelo simplificado para generar gas ciudad: C+H₂O=CO+H₂. Se pide:

a) Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.

De la [tabla de datos termoquímicos](#):

Substance	Formula (state)	h_f [kJ/mol]	g_f [kJ/mol]	s [J/(mol K)]
Carbon (graphite)	C(s)	0	0	5.74
Water (ideal vapour state)	H ₂ O(g)	-241.82	-228.59	188.72
Water	H ₂ O(l)	-285.83	-237.18	69.95
Carbon monoxide	CO(g)	-110.53	-137.15	197.6
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	-393.52	-394.38	213.67
Hydrogen	H ₂ (g)	0	0	130.57

podemos obtener la entalpía estándar de la reacción C+H₂O=CO+H₂ (a 25 °C y 100 kPa el agua es líquida):

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,CO}^\oplus + h_{f,H_2}^\oplus - h_{f,C}^\oplus - h_{f,H_2O}^\oplus = (-110,5) + 0 - 0 - (-285,8) = \mathbf{175 \text{ kJ/mol}}$$

Al ser el signo positivo, indica que la reacción es endotérmica (hay que dar calor).

La entropía estándar de la reacción es:

$$s_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i s_i^\oplus = s_{CO}^\oplus + s_{H_2}^\oplus - s_C^\oplus - s_{H_2O}^\oplus = 197,6 + 130,6 - 5,74 - (70) = \mathbf{252 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}}$$

El signo positivo indica que la entropía aumenta, como era de esperar porque un mol sólido más un mol líquido (a 25 °C y 100 kPa) pasan a formar dos moles gaseosos (la entropía aumenta con la temperatura).

b) Comparar el poder calorífico del gas ciudad así obtenido, con el del carbono, indicando si es mayor o menor, y explicando este resultado.

El poder calorífico del gas ciudad (GC) es su entalpía de combustión estándar cambiada de signo. Como no influye la presencia del N₂ del aire, consideramos la reacción CO+H₂+O₂=CO₂+H₂O, y el PCS será:

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{CO}_2}^\oplus + h_{f,\text{H}_2\text{O}}^\oplus - h_{f,\text{CO}}^\oplus - h_{f,\text{H}_2}^\oplus - h_{f,\text{O}_2}^\oplus = (-393,5) + (-285,8) - (-110,5) - 0 - 0 = -569 \text{ kJ/mol}$$

Pero ese es el PCS de esa reacción, en la que aparecen dos moles de productos, así que el PCS por mol de gas ciudad será PCS_{GC}=569/2=284 kJ/mol.

El poder calorífico del carbono (C+O₂=CO₂) es PC=-h_{f,CO₂}[⊕]=393,5 kJ/mol, así que, por mol de combustible el carbono da más calor (393,5 kJ/mol frente a 284 kJ/mol de GC). Por kg de combustible, el carbono da 393,5/0,012=32,8 MJ/kg y el gas ciudad da 569/(0,028+0,002)=19 MJ/kg. Pero por kilogramo de carbono usado, el PCS del gas ciudad sería (19 MJ/kg)·(0,030 kg/mol)/(0,012 kg/mol)=47,5 MJ/kg, superior a los 33 MJ/kg del carbono original porque en la producción del gas ciudad se han añadido los 14,5 MJ/kg de la diferencia: (175 kJ/mol)/0,012 kg/mol)=14,5 MJ/kg.

c) Indicar si conviene trabajar a alta presión o a alta temperatura.

Al ser una reacción endotérmica, conviene trabajar a alta temperatura (la reacción avanzará más, dξ/dT>0), según enseñaba el Principio de Le Châtelier sobre la estabilidad de los sistemas reactivos.

Al generarse más gases (a alta temperatura el agua será vapor, pero por cada mol de gas de entrada (vapor) saldrán dos moles de gas (uno de CO y otro de H₂), conviene trabajar a baja presión (ya que dξ/dp<0).

d) Calcular la temperatura a la que se anularía la función de Gibbs de la reacción a 100 kPa.

La función de Gibbs de la reacción de formación C+H₂O=CO+H₂ en condiciones estándar es

$$g_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i g_{f,i}^\oplus = g_{f,\text{CO}}^\oplus + g_{f,\text{H}_2}^\oplus - g_{f,\text{C}}^\oplus - g_{f,\text{H}_2\text{O}}^\oplus = (-137,2) + 0 - 0 - (-237,2) = 100 \text{ kJ/mol}$$

Al ser el signo positivo, indica que no es una reacción espontánea, sino que hay que añadir exergía para que ocurra.

Para saber cuándo es g_r(T,p)=0 podemos usar una aproximación lineal de g_r=h_r-Ts_r, i.e. a p=cte será casi:

$$g_r \approx h_r^\oplus - Ts_r^\oplus = 175 \cdot 10^3 - T \cdot 252 \quad (\text{con } T \text{ en [K]})$$

que se anula para T=694 K, pero como a tan alta temperatura el agua estaría en fase gaseosa, hay que recalcular:

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{CO}}^\oplus + h_{f,\text{H}_2}^\oplus - h_{f,\text{C}}^\oplus - h_{f,\text{H}_2\text{O(v)}}^\oplus = (-110,5) + 0 - 0 - (-241,8) = 131 \text{ kJ/mol}$$

y

$$s_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i s_i^\oplus = s_{\text{CO}}^\oplus + s_{\text{H}_2}^\oplus - s_{\text{C}}^\oplus - s_{\text{H}_2\text{O(v)}}^\oplus = 197,6 + 130,6 - 5,74 - (188,7) = 134 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

y ahora g_r ≈ h_r[⊕] - Ts_r[⊕] se anula para T=131·10³/134=980 K.

B05-NOV-10. REACCIONES DE COMBUSTIÓN. AIRE TEÓRICO. DOSADO

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un vasto soporte de ciencias básicas:

- La Termodinámica, que predice la composición final de equilibrio, la energía liberada y la temperatura alcanzada.
- La Cinética Química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc.
- La Transmisión de Calor y de Masa, que enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies.
- La Mecánica de Fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema. La simulación numérica en ordenador es muy difícil por los órdenes de magnitud tan dispares de las variables y las múltiples escalas espacio-temporales que aparecen. Y la experimentación a alta temperatura en regiones submilimétricas móviles es todavía más complicada.

Recordemos que los combustibles comerciales son mezclas variables según la procedencia y el procesado (ver [Propiedades](#)). En su lugar, para el estudio teórico suelen sustituirse por sustancias puras equivalentes (e.g. relación carbono/hidrógeno más próxima) aunque las propiedades físicas del sustituto (*surrogate*) pueden diferir bastante de las del combustible comercial. Lo más común es considerar:

- El gas natural (GN), como metano puro. La discrepancia es pequeña (lo normal es que el GN tenga >90 % de CH₄). Los gases simples no suelen oler, así que por precaución se les añade un poco de vapor con fuerte olor como el [etanotiol](#) (CH₃CH₂SH) que nuestro olfato detecta a partir de 0,4 ppm en volumen.
- Los gases licuados del petróleo (GLP), como propano puro (C₃H₈), o a veces como butano puro (C₄H₁₀). La discrepancia puede ser grande para composiciones intermedias.
- Las gasolinas, como isooctano puro (C₈H₁₈) o como n-octano (C₈H₁₈). La discrepancia puede ser grande.
- El queroseno, Jet A-1, diésel y demás gasóleos, como dodeceno puro (C₁₂H₂₄), o como dodecano (C₁₂H₂₆). La discrepancia no es grande.
- El carbón, como carbono puro (grafito); la discrepancia es muy grande.

Muchas veces solo se dispone de la fórmula ponderal del combustible, i.e. su composición porcentual en peso de los diferentes átomos (del combustible seco), e.g. 87 % de carbono y 13 % de hidrógeno para un tipo de gasolina, lo que en términos molares corresponde a 87/12=7,25 moles de C por cada 13 moles de H, o a una fórmula unitaria de CH_{1,8}, siendo 1,8=13/7,25, que para cadenas de 8 carbonos sería C₈H_{14,4}. El caso es que si no se toma una sustancia sustituta y se calcula el poder calorífico, se pierde el término de la entalpía de formación del combustible; e.g. ([P-15.1](#)) el poder calorífico del acetileno es PCS_{C₂H₂}=50,4 MJ/kg, mientras que el de la suma 2C+H₂ es PCS_{2C+H₂}=41,0 MJ/kg, i.e. un error del 18 %, aunque es verdad que, para combustibles con más átomos en sus moléculas, la diferencia es mucho menor (e.g. 4% para el Jet A-1, [P-15.73](#)).

Aquí nos centraremos en la combustión con aire, que es el oxidante gratuito omnipresente (no siempre: no en el espacio ni bajo el agua; y a veces no está a mano: desde el 01-01-2010 en España está prohibida la venta de calderas atmosféricas, han de ser estancas).

Por mol de fuel, podemos poner $F + A(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = P + \text{Energía}$, siendo A =relación aire/fuel (otros usan $1/A=f=fuel\text{-to-air ratio}$, FAR), y c_{21} y c_{79} las variables que marcan la composición molar del aire en el modelo más sencillo (21 % O₂ y 79 % de N₂), $M_a \equiv c_{21}O_2 + c_{79}N_2 = 0,029$ kg/mol.

Aire teórico (o aire estequiométrico, para la oxidación completa): $A_0 = (u + v/4 - w/2)/c_{21}$ para $F = C_uH_vO_wN_x$. El exceso (mezcla pobre, *lean mixture*), o el defecto (mezcla rica) suele darse en %.

Relación de aire teórico (i.e. razón de aire usado relativa al aire teórico), $\lambda \equiv A/A_0$ (otros usan la riqueza, $\phi = 1/\lambda = f/f_{stq}$, *fuel-to-air equivalence ratio*). En los motores de gasolina se usa mezcla teórica, $\lambda = 1.0$, para aprovechar el catalizador de tres vías (el sensor que lo regula es la sonda lambda). En los motores diésel suele usarse $\lambda = 1,5..2$, pero varía con la carga ya que solo se controla el fuel, no el aire. En las turbinas de gas suele usarse $\lambda \approx 2.5$. En nuestra respiración usamos $\lambda \approx 4$.

- El [CFM56](#) usa $\lambda_{\text{core}}=2.4$ en el despegue, $\lambda=2.6$ en el ascenso, $\lambda=3$ en crucero, $\lambda=4$ en la aproximación, y $\lambda=7$ en ralentí (*idle*; este suele estar ya cerca del límite de estabilidad de la llama).

Aunque el dosado en A (o f) es adimensional, su valor depende de si la relación es molar o másica (la λ y la ϕ no dependen); e.g. el aire teórico para el CH_4 ($\text{CH}_4+2\text{O}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$) es $A_0=2/0,21=9,5$ moles de aire por mol de metano, pero en términos másicos es $A_0=9,5 \cdot 0,029/0,016=17,3$ kg de aire por kg de metano. Para distinguirlos escribiremos e.g. $A_0=9,5 \text{ mol}_A/\text{mol}_F$ y $A_0=17,3 \text{ kg}_A/\text{kg}_F$. En general, $A_{0,\text{mas}}=A_{0,\text{mol}}M_a/M_F$. Recuérdese que cuando no se quema con aire se usa la relación oxidante/fuel másica, r_{OF} , que para el CH_4/O_2 estequiométrico sería $2 \cdot 0,032/0,016=4 \text{ kg}_O/\text{kg}_F$ (en la práctica se usa $r_{\text{OF}} \approx 3,5$, como en el SpaceX Raptor, de 2 MN que impulsará el Starship de 65 MN).

Para un motor dado (o cualquier combustor), la potencia desarrollada (mecánica o térmica) es proporcional al gasto másico de aire (el de fuel está acoplado, como se ha visto), por lo que conviene admitir aire comprimido (sobre todo en aviación, donde se desarrollaron los primeros motores sobrealimentados en los años 1920s). Actualmente casi todos los motores van turbo-sobrealimentados, utilizando el turbo (el rodete compresor-turbina) a cargas altas, lo que ha permitido disminuir mucho el tamaño del motor para una misma potencia, aunque parece que el límite está en 1,5 L de cilindrada para los diésel y 1,2 L para los de gasolina (ya casi todos de tres cilindros), porque las emisiones y el consumo vuelven a aumentar para tamaños inferiores.

Los hidrocarburos, sean gaseosos, líquidos o sólidos, tienen valores similares en masa de aire teórico y poder calorífico:

- Un valor a recordar: para todos los hidrocarburos, $A_{0,\text{mas}} \approx 15 \text{ kg}_A/\text{kg}_F$ (entre 12 y 17).
- Otro valor a recordar: para todos los hidrocarburos, $\text{PCS} \approx 50 \text{ MJ}/\text{kg}_F$ (entre 47 y 55).

Sin embargo, otras propiedades son muy distintas, y cada tipo de motor de combustión interna (y las calderas) suele estar diseñado para un tipo de combustible:

- Los motores de gasolina pueden admitir mezclas de gasolina y alcohol o derivados hasta un 10 % o así. También admiten, con pequeñas modificaciones, propano y otros gases. Si en el depósito de gasolina se echara diésel (hoy día las embocaduras son distintas), el motor no arrancaría, o echará humo negro como una chimenea y se ensuciaría el motor. En el caso de llenarlo de agua, no arrancaría, pero se podría limpiar. La gasolina con plomo estropearía el catalizador. Los pequeños motores de dos tiempos usan una mezcla de gasolina con un 2..3 % de aceite lubricante.
- Los motores diésel pueden admitir hasta un 10 % o así de biodiésel y sintéticos similares. No se usan gases por el coste de la compresión, pero el dimetil éter, [DME](#), valdría. Si se llenara de gasolina el depósito del diésel, el inyectar detonaría la mezcla antes del punto muerto superior, pero lo peor sería la falta de lubricación (los motores diésel dependen de las propiedades lubricantes del combustible para su funcionamiento adecuado). Pero las mezclas de diésel con gasolina (hasta un 40%) pueden funcionar bien en motores diésel (mejor con cargas elevadas).

Probl. ¿Cuántos litros de aire se necesitan para quemar 1 L de gasolina?

Sol.: La mezcla teórica son unos $15 \text{ kg}_A/\text{kg}_F$ que en volumen a 15°C y 100 kPa es $12400/1.33=9300 \text{ L}_A/\text{L}_F$ (de O_2 puro serían **1950 $\text{L}_{\text{O}_2}/\text{L}_F$**).

Probl. ¿Cuánto CO_2 emite por km un coche que consume 5 L cada 100 km?

Sol.: Gasolina, 5 L a $750 \text{ kg}/\text{m}^3$ son $3,75 \text{ kg}_F/100\text{km}=0,0375 \text{ kg}_F/\text{km}$, y como, de $\text{C}_8\text{H}_{18}+(25/2)\text{O}_2=8\text{CO}_2+9\text{H}_2\text{O}$ se deduce que $8 \cdot 12+18=114 \text{ g}_F$ generan $8 \cdot 44=352 \text{ g}_{\text{CO}_2}$, se emitirán $0,0375 \cdot 352/114=0,116 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{km}$.

Jet A-1: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}+18\text{O}_2=12\text{CO}_2+12\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ en gramos: $168+576=528+216 \rightarrow 1 \text{ kg}_F+3.4\text{O}_2=3.1\text{CO}_2+1.3\text{H}_2\text{O}$.

Para $\lambda=2.5$: $1 \text{ kg}_F+37_A=3.1\text{CO}_2+1.3\text{H}_2\text{O}+5.0\text{O}_2+28\text{N}_2+0.02\text{NO}_x(\times 2 \text{ a plena potencia})+0.005\text{CO}+0.001\text{VOC}+30 \cdot 10^{-6}\text{PM}$.

Escape en % molar: $77\%\text{N}_2+12\%\text{O}_2+5.5\%\text{CO}_2+5.5\%\text{H}_2\text{O}+0.04\%\text{NO}_x$.

Para $\text{C}_{12}\text{H}_{26}+18,5\text{O}_2=12\text{CO}_2+13\text{H}_2\text{O} \rightarrow 170\text{g}+592=528+234 \rightarrow 1 \text{ kg}_F+3.5\text{O}_2+11.5\text{N}_2=3.1\text{CO}_2+1.4\text{H}_2\text{O}+11.5\text{N}_2$.

Probl. Arde etanol con un 50 % de exceso de aire. Se pide:

a) Aire teórico (molar y másico).

Sol. Estequiometría: $C_2H_6O + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$, $A_0 = 3/0,21 = 14,28 \text{ mol/mol} = 8,94 \text{ kg/kg}$ ($M_{Et} = 0,046 \text{ kg/mol}$).

b) Composición de los productos.

Sol. Como $A = 1,5 \cdot A_0$, la mezcla es: $C_2H_6O + 1,5 \cdot 3 \cdot O_2 + 1,5 \cdot 3 \cdot 3,76 \cdot N_2 = 2 \cdot CO_2 + 3 \cdot H_2O + 1,5 \cdot O_2 + 16,8 \cdot N_2$, donde $3,76 = c_{79}/c_{21}$. En fracciones molares (se divide por la suma, $2+3+1,5+16,8=23,3$): $x_{CO_2} = 0,086$, $x_{H_2O} = 0,129$, $x_{O_2} = 0,064$, $x_{N_2} = 0,721$.

c) Consumo de O_2 .

Sol. $3 \text{ molO}_2/\text{molF} = 2,1 \text{ kgO}_2/\text{kgF}$. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa $(2,1/1,3)/(1/790) = 1280 \text{ LO/LF}$. La entrada es un 50 % mayor.

d) Generación de CO_2 y de H_2O .

Sol. $2 \text{ molCO}_2/\text{molF} = 1,9 \text{ kgCO}_2/\text{kgF}$, y $3 \text{ molH}_2\text{O}/\text{molF} = 1,17 \text{ kgH}_2\text{O}/\text{kgF}$,

e) Temperatura a la que condensaría la mezcla.

Sol. La temperatura de rocío de la mezcla se obtiene de $p^*(T)/p = x_{H_2O} = 0,129$, resultando $T = 51 \text{ }^\circ\text{C}$.

f) Poder calorífico (superior e inferior).

Sol. $PCS = 29,7 \text{ MJ/kg}$, $PCI = 26,7 \text{ MJ/kg}$.

P-15.5. Como el vapor de agua en los gases de escape es fácilmente condensable, muchas veces se efectúa el análisis de gases de escape en base seca, i.e. una vez retirada prácticamente toda el agua (a veces ayudando con un absorbedor higroscópico). El análisis volumétrico en base seca de los productos de la combustión de metano en aire da: 10 % de CO_2 , 0,8 % de CO , 1,75 % de O_2 y el resto se supone que es N_2 . Se pide calcular la riqueza de la mezcla empleada.

Sol. La mezcla, por mol de fuel será: $CH_4 + A(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = n_{H_2O}H_2O + n_{CO_2}CO_2 + n_{CO}CO + n_{O_2}O_2 + n_{N_2}N_2$.

Tenemos 6 incógnitas: A y 5 n_i , luego necesitamos 6 ecuaciones.

Tenemos las 4 ecuaciones de conservación de los átomos (C,H,O,N), y además tenemos las 3 medidas de concentración en base seca, donde ya solo quedan $n_{dry} = n_{CO_2}CO_2 + n_{CO}CO + n_{O_2}O_2 + n_{N_2}N_2$; i.e. $x_{CO_2,dry} = n_{CO_2}/n_{dry} = 0,10$, $x_{CO,dry} = n_{CO}/n_{dry} = 0,008$, y $x_{O_2,dry} = n_{O_2}/n_{dry} = 0,0175$. De donde se concluye que hay una medida redundante.

- Si no consideramos el dato de $x_{CO_2,dry}$ y resolvemos las 6 ecuaciones con 6 incógnitas, obtenemos $A = 10,1$, $n_{H_2O} = 2$, $n_{CO_2} = 0,927$, $n_{CO} = 0,073$, $n_{O_2} = 0,16$ y $n_{N_2} = 7,99$, i.e. una riqueza $\phi = 9,52/10,1 = 94,2 \%$.
- Si en vez de eso prescindimos del dato de $x_{CO,dry}$ y resolvemos las 6 ecuaciones con 6 incógnitas, obtenemos $A = 10,1$, $n_{H_2O} = 2$, $n_{CO_2} = 0,912$, $n_{CO} = 0,088$, $n_{O_2} = 0,16$ y $n_{N_2} = 7,96$, i.e. una riqueza $\phi = 9,52/10,1 = 94,2 \%$.

B06-NOV-11. TEMPERATURA ADIABÁTICA DE COMBUSTIÓN COMPLETA

La temperatura adiabática, T_{ad} , es una variable de estado termodinámico que resulta de la conversión de energía química interna en energía térmica interna en el proceso de combustión sin transmisión de calor al exterior, y depende del combustible y oxidante reales (e.g. CH_4/aire o CH_4/O_2), su relación de mezcla (e.g. estequiométrica, pobre, o rica), su estado termodinámico inicial (e.g. gases premezclados a 298 K y 100 kPa, CNG, LNG, aire comprimido, aunque las energías asociadas con la mezcla y la presión son despreciables), y del tipo y las proporciones de los compuestos formados (inquemados, NO_x). Puede medirse en el escape de una cámara de combustión adiabática, o justo después de una llama, pero las dificultades prácticas para asegurar pérdidas de calor mínimas, particularmente a través de la sonda del termómetro, hacen que un cálculo teórico sea más preciso que la medición real.

El modelo adiabático predice con mucha precisión temperaturas de combustión homogéneas en fase gaseosa, debido a la baja conductividad térmica de los gases y la baja velocidad (velocidad de combustión laminar $<0,5$ m/s para mezclas ordinarias de hidrocarburo/aire). El modelo adiabático, sin embargo, sobreestima la temperatura en el caso de una alta emisión de radiación en llamas no premezcladas y para flujos de alta velocidad en relación con las paredes (como en los intercambiadores de calor de poscombustión).

El problema del cálculo de la temperatura adiabática es complicado por varias razones:

- La variación del c_p de cada componente es grande porque la temperatura varía enormemente entre la entrada (antes de la combustión) y la salida (después de la combustión), Fig. 1. Las variaciones de entalpía se calcularían como $\Delta h = \int c_p(T) dT$, pero en este curso usaremos valores medios constantes que llamaremos 'en caliente' (aplicables para $1000 < T_{ad} [\text{K}] < 2300$ K):
 - Gases monoatómicos, $c_p = 21$ J/(mol·K).
 - Gases biatómicos, $c_p = 34$ J/(mol·K).
 - Para el aire, a 300 K es $c_p = 1000$ J/(kg·K) = 29 J/(mol·K), $\gamma = 1.40$; a 1300 K es $c_p = 1200$ J/(kg·K) = 35 J/(mol·K), $\gamma = 1.33$; y a 2300 K es $c_p = 1300$ J/(kg·K) = 38 J/(mol·K), $\gamma = 1.30$.
 - Gases triatómicos:
 - Vapor de agua, $c_p = 47$ J/(mol·K).
 - Dióxido de carbono, $c_p = 54$ J/(mol·K).

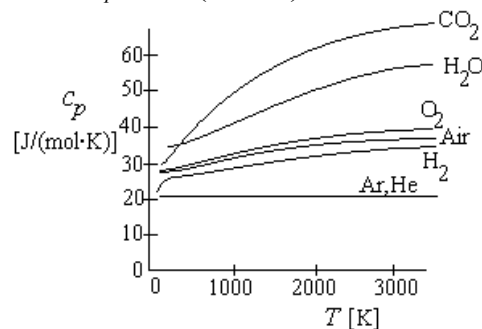


Fig. 1. Variación de la capacidad térmica con la temperatura para gases de interés en combustión.

- No se sabe a priori qué sustancias y en qué proporciones aparecerán, ya que dependerá de la cinética, presencia de catalizadores, tiempo transcurrido, etc. En orden de dificultad creciente, los modelos serían:
 - Reacción de oxi-reducción completa, i.e. con total desaparición del reactivo limitante, y sin aparición de 'inquemados' ni radicales).
 - Reacción en equilibrio congelado con especies conocidas y su composición definida a una cierta temperatura y presión prefijadas.
 - Reacción en equilibrio químico verdadero (termodinámico), con especies conocidas y su composición dependiente de la T y p . En este caso, incluso suponiendo $p = \text{cte}$ (adecuado para cámaras de combustión abiertas y llamas, ya que la presión solo aumenta un 2% después de una deflagración), la temperatura es el resultado desconocido y, por lo tanto, la composición de equilibrio no se puede calcular directamente, lo que da como resultado un problema matemático algebraico implícito rígido.

- Reacción controlada por la cinética (i.e. no en equilibrio termodinámico). Hay que plantear las ecuaciones de la cinética física (mezclado), la cinética química (modelo de Arrhenius), y de la mecánica de fluidos (con equilibrio termodinámico local).

El balance energético global de un reactor genérico es:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{W} + \dot{Q} + \sum_{j=1}^{\text{openings}} \dot{n}_j h_j = \dot{W} + \dot{Q} + \sum_{j=1}^{\text{openings}} \dot{n}_j \left[\sum_{i=1}^C x_{ij} h_{f,i}^{\oplus} + \sum_{i=1}^C x_{ij} (h_i - h_{f,i}^{\oplus}) \right]$$

donde las contribuciones de entalpía en cada abertura j se dividen en una parte química (proporcional a la fracción molar x_i de cada componente químico, con las entalpías estándar de formación $h_{f,i}^{\oplus}$, y una parte térmica (del estado estándar hasta su estado real en el sección considerada) de los compuestos participantes $i = 1..C$. Nótese que los componentes se suponen conocidos en las secciones de entrada y salida, pero sus fracciones molares pueden ser funciones de la temperatura y la presión (por ejemplo, cuando hay equilibrio químico en una salida).

Se produce una drástica simplificación del balance energético si se supone una combustión completa, porque entonces se puede resolver la composición de los gases de escape independientemente de la temperatura. Este enfoque es útil para la combustión de mezclas pobres en aire, pero no para la combustión en oxígeno puro donde las temperaturas son más altas y aparece disociación. Con esta simplificación, la temperatura adiabática para una mezcla estequiométrica de H_2 /aire, por ejemplo, se calcula en 2350 ± 50 K, no lejana de los valores medidos, de 2300 ± 100 K, mientras que la temperatura adiabática para una mezcla estequiométrica de H_2/O_2 sale 5400 ± 200 K en claro desacuerdo con las medidas (3000 ± 100 K).

Con este modelo de combustión completa, separando los flujos de entrada y los flujos de salida, sin entrada ni salida de trabajo a través de las paredes impermeables, y asumiendo que no hay cambio de fase del estado estándar a los estados de entrada o salida reales (supondremos de momento que entra todo a la misma T), el balance de energía para una cámara de combustión en estado estacionario es:

$$0 = \dot{Q} + \dot{n}_{\text{entry}} \sum_{i=1}^{C_{\text{entry}}} (x_i h_{f,i}^{\oplus} + x_i c_{p,i} (T_{\text{entry}} - T^{\oplus})) - \dot{n}_{\text{exit}} \sum_{i=1}^{C_{\text{exit}}} (x_i h_{f,i}^{\oplus} + x_i c_{p,i} (T_{\text{exit}} - T^{\oplus}))$$

Pero el agua en estado estándar es un líquido que pasará a vapor al aumentar la temperatura. Pues bien, esta es la razón de que se tabule el 'estado estándar de vapor ideal' en el que el H_2O a 25 °C y 100 kPa estuviera en fase gaseosa; porque con esta elección ya no hace falta considerar el cambio de fase y se puede aplicar la ecuación anterior directamente. Por esa misma razón se han incluido en la [Tabla de datos termoquímicos](#) los estados estándar 'líquidos' de los gases licuados y los estados estándar 'gaseosos' de los líquidos vaporizados.

El balance de masa, $\dot{m}_{\text{in}} = \dot{m}_{\text{out}}$, o mejor el balance molar aunque no sea conservativo, $\dot{n}_{\text{in}} \neq \dot{n}_{\text{out}}$, de una cámara de combustión ($\dot{n}_F F + \dot{n}_O O = \dot{n}_P P$), puede establecerse de diferentes formas, según la cantidad de sustancia elegida como unidad. Las principales opciones para escribir la ecuación de mezcla son:

- Por unidad de cantidad de sustancia de la corriente de entrada: $x_{\text{fuel}} M_{\text{fuel}} + x_{\text{air}} M_{\text{air}} + x_{\text{other}} M_{\text{other}} = \sum_{i=1}^C n_i' M_i$
- Por unidad de cantidad de sustancia de la corriente de salida: $a M_{\text{fuel}} + b M_{\text{air}} + c M_{\text{other}} = \sum_{i=1}^C x_i M_i$
- Por unidad de cantidad de combustible en la corriente de entrada: $M_{\text{fuel}} + A M_{\text{air}} + B M_{\text{other}} = \sum_{i=1}^C n_i'' M_i$

donde a , b , c , A y B son factores numéricos (la relación aire/combustible es $A=b/a$), M_i son las masas molares de cada componente (asociado a la fórmula molecular indicada, x_i son las fracciones molares en el escape ($\sum x_i=1$), y n_i son las cantidades molares de especies en los productos por unidad molar de entrada o de cantidad de combustible.

Al elegir como cantidad unitaria la mezcla que sale (aquí no es importante, pero sí cuando estudiemos el equilibrio químico), el balance energético con la definición del PCI $= -\sum v_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{fuel}}^\oplus - \sum n_i h_{f,i}^\oplus$ da:

$$0 = q + a(h_F^\oplus + c_{p_F}(T_F - T^\oplus)) + b(h_{air}^\oplus + c_{p_{air}}(T_{air} - T^\oplus)) + c(h_w^\oplus + c_{p_w}(T_w - T^\oplus)) - \sum_{i=1}^{C_{\text{exhaust}}} x_i (h_i^\oplus + c_{p_i}(T_{\text{exit}} - T^\oplus))$$

$$= q + a(h_{\text{PCI}} + c_{p_F}(T_F - T^\oplus)) + bc_{p_{air}}(T_{air} - T^\oplus) + cc_{p_w}(T_w - T^\oplus) - \sum_{i=1}^{C_{\text{exhaust}}} x_i c_{p_i}(T_{out} - T^\oplus)$$

que se puede leer de la siguiente manera: la energía térmica en la corriente de escape (el último término), es la contribución del calor externo agregado a través de las paredes por unidad molar de escape q ($q=0$ para un proceso adiabático), más el poder calorífico inferior $\text{PCI} \equiv h_{\text{PCI}}$ (la liberación de entalpía química tomando el estándar $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$), más la energía térmica de cada una de las corrientes de entrada (que se han supuesto solo térmica sensible porque los posibles cambios de fase se tienen en cuenta en los datos termoquímicos, como lo dicho para el agua).

La temperatura de combustión adiabática se obtiene con $q=0$:

$$T_{\text{ad}} = T^\oplus + \frac{ah_{\text{PCI}} + ac_{p_F}(T_F - T^\oplus) + bc_{p_{air}}(T_{air} - T^\oplus) + cc_{p_w}(T_w - T^\oplus)}{\sum_{i=1}^{C_{\text{exhaust}}} x_i c_{p_i}} \approx T^\oplus + \frac{ah_{\text{PCI}}}{c_{p_{air}}} = T^\oplus + \frac{h_{\text{PCI}}}{c_{p_{air}} \sum n_{\text{prod}}}$$

donde la última simplificación ignora la entrada de entalpía térmica y aproxima las propiedades térmicas de la mezcla de gases de escape por las del aire (mejor por aire caliente con $c_p=34 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ que por aire frío con $c_p=1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})=29 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$).

Uno puede preguntarse por qué todos los valores de la temperatura máxima de combustión adiabática en el aire están tan cerca ($2300 \pm 200 \text{ K}$, de la [Tabla de datos de combustión](#)), a pesar de los valores caloríficos muy diferentes (por ejemplo, $\text{PCI}_{\text{CO}}=10 \text{ MJ}/\text{kg}$ y $\text{PCI}_{\text{H}_2}=121 \text{ MJ}/\text{kg}$). Se puede encontrar una explicación simple para los hidrocarburos, C_nH_m ; su PCI puede ser aproximado por el PCI de $n\text{C} + (m/2)\text{H}_2$, que es $(n \cdot 394 + m \cdot 242/2) \text{ kJ}/\text{mol}$. El salto adiabático es $T_{\text{ad}} - T^\oplus = h_{\text{LHV}} / \sum n_i c_{p,\text{air}}$, y sucede que la cantidad de sustancia de los productos varía casi proporcionalmente al poder calorífico molar. Para la combustión estequiométrica completa en aire, $\text{C}_n\text{H}_m + (n+m/4) \cdot (\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2) = n\text{CO}_2 + (m/2)\text{H}_2\text{O} + 3.76 \cdot (n+m/4) \cdot \text{N}_2$, y tomando un valor medio $c_{p,\text{air}}=40 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ para el gas de escape, el número total de moles en los productos es $n \cdot (1+3.76) + m \cdot (1/2+3.6/4)$, lo que hace que $T_{\text{ad}} - T^\oplus = (n \cdot 394 + m \cdot 121) / (n \cdot 0.190 + m \cdot 0.058) \text{ K}$, una función biparamétrica casi constante, de valor $T_{\text{ad}} - T^\oplus \approx 2000 \text{ K}$.

Nótese que en la combustión adiabática con aire teórico se alcanzan casi 2500 K y los materiales no aguantan tanto; e.g. en las turbinas de aviación, donde se utilizan los materiales más avanzados conocidos, estos no pueden trabajar a más de 1400 K de continuo, y sin embargo están bañados por los gases de salida de la cámara de combustión que pueden estar a 1800 K . ¿Cómo puede ser esto? Sol. Refrigerando activamente los álabes y estructuras adyacentes con aire a presión, sangrado del compresor antes de la combustión.

Cuando la disociación es importante debido a las altas temperaturas asociadas con la combustión casi estequiométrica, o debido a la falta de oxígeno en llamas ricas, el cálculo de las temperaturas adiabáticas se acopla al cálculo de la composición de equilibrio. El efecto de la presión sobre la temperatura adiabática se produce a través de su efecto sobre la composición del equilibrio: a alta presión la disociación es insignificante y la temperatura adiabática de combustión completa obtiene su valor más alto, mientras que la reducción de la presión aumenta la disociación de acuerdo con el principio de Le Chatelier, lo que reduce la temperatura adiabática.

P-15.69. En una cámara de combustión se quema propano con un 60 % de exceso de aire a 100 °C y 100 kPa. Se pide:

a) Relación aire/combustible en base másica y en base molar.

Estequiometría: $C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$, luego $A_0 = 5/0,21 = 23,8$ mol_A/mol_F = 15,7 kg_A/kg_F, y por tanto $A = A_0(1+e) = 38$ mol_A/mol_F = 25 kg_A/kg_F.

b) Composición de los productos.

Mezcla, por mol de productos: $aC_3H_8 + aA(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = x_{CO_2}CO_2 + x_{H_2O}H_2O + x_{O_2}O_2 + x_{N_2}N_2$, con 5 ecuaciones (NX, BC, BH, BO, BN) que dan $a = 0,025$ y una salida con 75% de N₂, 10% de H₂O, 7% de CO₂ y 7% de O₂.

c) Masa de CO₂ producida por unidad de masa de combustible.

La relación másica y la molar coinciden por ser iguales las masas molares del fuel y del CO₂; $r_{CO_2,F} = x_{CO_2}/a = 3$.

d) Temperatura de combustión adiabática.

$$T_{ad} = T^{\oplus} + \frac{ah_{PCI} + (ac_{p_{fuel}} + bc_{p_{air}})(T_{in} - T^{\oplus})}{\sum_{i=1}^{C_{exhaust}} x_i c_{p_i}} = 298 + \frac{0,025 \cdot (2 \cdot 10^6 + (74 + 38 \cdot 29) \cdot (100 - 25))}{0,07 \cdot 54 + 0,10 \cdot 47 + (0,07 + 0,75) \cdot 34} = 1750 \text{ K}$$

que con PCI = 2040 kJ/mol.

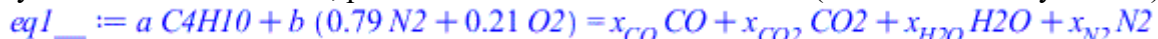
e) Temperatura de rocío de los gases de escape.

De $x_v = 0,10 = x_{v,sat} = p_v(T)/p_0$, se deduce que empezaría a condensar agua si se enfriasen los gases de escape por debajo de $T_{dew} = 46$ °C.

P-15.85. Dentro de un recipiente rígido de 5 litros, se ha introducido una mezcla de butano y aire, siendo el estado inicial de 25 °C, 100 kPa y una riqueza del 110 %, produciéndose la combustión mediante una chispa. Al cabo de cierto tiempo, la temperatura interior es de 2000 K. Se pide:

a) Composición del gas inicial, a los 2000 K, y tras el atemperamiento a 25 °C.

Como hay exceso de combustible, por lo menos habrá de formarse CO (además del CO₂ y el H₂O)



Resolviendo estas 6 incógnitas (a, b, x_i) con las 6 ecuaciones (NX, BC, BH, BO, BN y $b/a = A = A_0/\phi = 31/1,1 = 28$ mol/mol, se obtiene $a = 0,032$, $b = 0,90$, y las fracciones molares tras la combustión: 71% de N₂, 16% de H₂O, 9% de CO₂ y 4% de CO. Las iniciales son 76,3% de N₂, 20,3 % de O₂ y 3,4 % de C₄H₁₀. La cantidad de sustancia aumenta; antes de reaccionar hay $n_0 = pV/(RT) = 0,20$ mol y después 0,22 mol (con la misma masa, claro). Tras el atemperamiento, el agua condensa casi toda, pues a 25 °C los gases solo admiten $x_v = p^*(T)/p = 3,2$ % para $p = 100$ kPa. La presión final puede que no sea exactamente esa, pero si lo fuera, la fase gaseosa atemperada tendría cerca del 3 % de H₂O, 74 % de N₂, 9 % de CO₂, y 4 % de CO, habiendo condensado $(x_v - x_{v,sat})n_2 = (0,16 - 0,03) \cdot 0,22 = 0,029$ mol de agua.

b) Poder calorífico unitario para la mezcla dada, y comparación con la entalpía estándar de combustión del butano.

Aunque se trata de combustión a volumen constante, la diferencia energética con la combustión a presión constante es pequeña, $h_r = u_r + \Delta n RT$. La mezcla esa, con la producción de CO da PCS = 2,53 MJ/mol, mientras que la combustión completa daría PCS = 2,87 MJ/mol.

La corrección por ser a volumen constante es $(n_{gas_out} - n_{gas_in})RT = (0,22 - 0,029 - 0,20) \cdot 8,3 \cdot 298 = 25$ J. La corrección sería máxima para la combustión teórica con O₂ puro, $C_4H_{10} + (13/2)O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$, en cuyo caso sería $(n_{gas_out} - n_{gas_in})RT = (4 - 1 - 13/2) \cdot 8,3 \cdot 298 = -9$ kJ/mol y con $n_f = 0,007$ mol, 63 J, despreciable frente a los $n_f PCI = 0,007 \cdot 2,5 \cdot 10^6 = 17,5$ kJ liberados.

c) Temperatura adiabática de combustión e intercambio energético con el exterior hasta llegar a los 2000 K.

Como se trata de una combustión a $V = cte$, hay que sustituir la entalpía por la energía interna, y queda:

$$T_{ad} = T^{\oplus} + \frac{ah_{\text{PCI}} + (ac_{p_{\text{fuel}}} + bc_{p_{\text{air}}})(T_{in} - T^{\oplus})}{\sum_{i=1}^{C_{\text{exhaust}}} x_i c_{v_i}}$$

que con el PCI de la mezcla, $\text{PCI}=2,32 \text{ MJ/mol}$, y $c_v=c_p-R$, da $T_{ad}=2810 \text{ K}$. Para enfriarse hasta 2000 K ha tenido que evacuar un calor, por mol de productos, $q_{\text{out}}=a\text{PCI}-\sum x_i c_{v_i}(T_{2000}-T_{25})=24 \text{ kJ/mol}$, y en total $Q=n_{\text{out}}q_{\text{out}}=24 \cdot 0,22=5,2 \text{ kJ}$.

La presión en el instante de los 2000 K sería $p_2=n_2RT_{2000}/V=720 \text{ kPa}$.

d) Temperatura de rocío, y presión tras el atemperamiento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Será cuando empiece a condensar el vapor de agua al ir enfriándose los gases de la combustión a $w=\text{cte}$, i.e. cuando $x_v=0,16=x_{v,\text{sat}}=p_v(T)/p$, pero $p=n\zeta RT/V$, resultando $T_{\text{dew}}=59 \text{ }^\circ\text{C}$ y $p_{\text{dew}}=120 \text{ kPa}$.

Cuando quede atemperado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, casi toda el agua habrá condensado, pero hay que determinar también la presión final. Despreciando el volumen de condensado y planteando $x_{v25}=p^*_{25}/p_f$, $n_{\text{gas},f}=n_2(1-x_v+x_{v25})$ y $p_f=n_{\text{gas},f}RT_{25}/V$, se obtiene $p_f=93 \text{ kPa}$ y $x_{v25}=0,034$.

B07-NOV-16. TEMPERATURA ADIABÁTICA DE EQUILIBRIO

Ya hemos visto el caso de oxidación completa; ahora vamos a hacer problemas en los que no es completa. Empezaremos por uno en que la oxidación no es completa por falta de oxidante, y luego haremos otros en los que aparecen radicales en equilibrio químico.

P-15.82. Considérese la combustión de gas natural (supóngase metano puro) con aire. Se pide:

a) Relación aire/combustible usada, y composición a la salida, cuando las fracciones de CO_2 y de O_2 a la salida sean iguales.

Si sale O_2 será mezcla pobre: $a\text{CH}_4 + aA(\text{c}_{21}\text{O}_2 + \text{c}_{79}\text{N}_2) = x_{\text{CO}_2}\text{CO}_2 + x_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + x_{\text{O}_2}\text{O}_2 + x_{\text{N}_2}\text{N}_2$, con 6 incógnitas (a, A, x_i) y 6 ecuaciones (NX, BC, BH, BO, BN, y $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{O}_2}$) que dan $a = 0,065$, $A = 14,3$, y una salida con 74 % de N_2 , 13 % de H_2O , 6,5 % de CO_2 y 6,5 % de O_2 . Como $A_0 = 2/0,21 = 9,5$ mol/mol, se quema con una relación aire/combustible relativa $\lambda = 14,3/9,5 = 1,5$ (50 % de exceso de aire respecto al teórico).

b) Poder calorífico inferior (másico y molar) y temperatura de combustión adiabática en el caso anterior.

Es una combustión completa, y de $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ se obtiene un $\text{PCI} = -(-394) - 2 \cdot (-242) + (-75) = 802$ kJ/mol ($802/0,016 = 50$ MJ/kg) de fuel, y una T_{ad} :

$$T_{\text{ad}} = T^{\oplus} + \frac{ah_{\text{PCI}} + ac_{p_F}(T_F - T^{\oplus}) + bc_{p_{\text{air}}}(T_{\text{air}} - T^{\oplus})}{\sum_{i=1}^{c_{\text{exhaust}}} x_i c_{p_i}} = T^{\oplus} + \frac{ah_{\text{PCI}}}{\sum_{i=1}^{c_{\text{exhaust}}} x_i c_{p_i}} = 298 + \frac{0,065 \cdot 802 \cdot 10^3}{0,065 \cdot 54 + 0,13 \cdot 47 + (0,74 + 0,065) \cdot 34} = 1720 \text{ K}$$

c) Relación aire/combustible usada, y composición a la salida, si las fracciones de CO_2 y de CO a la salida fuesen iguales.

Si sale tanto CO será mezcla rica. $a\text{CH}_4 + aA(\text{c}_{21}\text{O}_2 + \text{c}_{79}\text{N}_2) = x_{\text{CO}}\text{CO} + x_{\text{CO}_2}\text{CO}_2 + x_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + x_{\text{N}_2}\text{N}_2$, otra vez con 6 incógnitas (a, A, x_i) y 6 ecuaciones (NX, BC, BH, BO, BN, y $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}}$) que dan $a = 0,104$, $A = 8,3$, y una salida con 69 % de N_2 , 21 % de H_2O , 5,2 % de CO_2 y 5,2 % de CO . Se quema con una relación aire/combustible relativa $\lambda = 8,3/9,5 = 0,88$ (12 % de defecto de aire respecto al teórico).

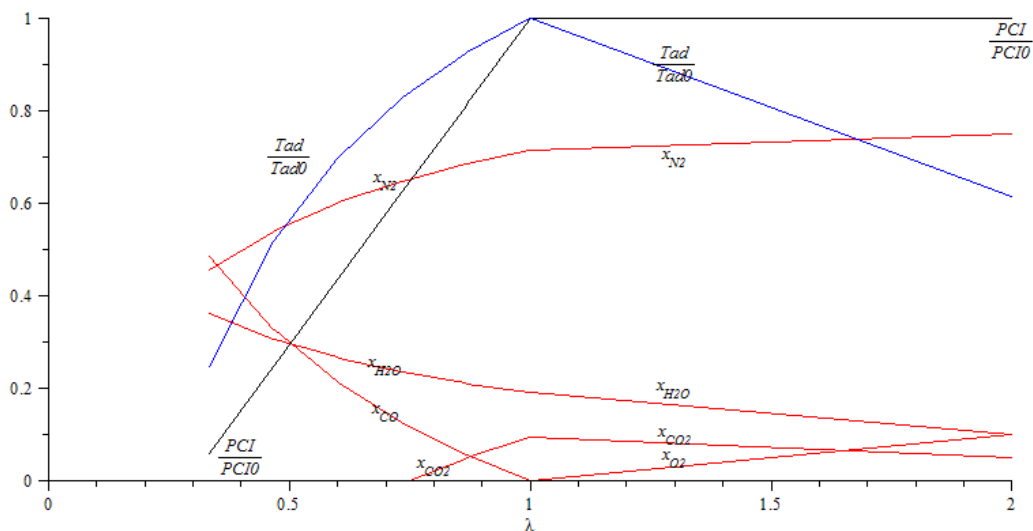
d) Poder calorífico inferior (másico y molar) y temperatura de combustión adiabática en el caso anterior.

Ahora hay que usar la salida real, no la teórica, y será $\text{PCI} = -\sum x_i h_{f,i}^{\oplus} / a = -(0,052 \cdot h_{f,\text{CO}_2}^{\oplus} + 0,052 \cdot h_{f,\text{CO}}^{\oplus} + 0,25 \cdot h_{f,\text{H}_2\text{O}(v)}^{\oplus} - 0,104 \cdot h_{f,\text{CH}_4}^{\oplus}) / 0,104 = 661$ kJ/mol_F = 41 MJ/kg_F, y $T_{\text{ad}} = 2120$ K

e) Comparar las dos temperaturas adiabáticas obtenidas, justificando la diferencia.

Quemando con exceso de aire se obtiene una temperatura adiabática menor que quemando con defecto de aire (1720 K frente a 2120 K) porque hay más cantidad de gases a calentar, pese a que el poder calorífico es menor con mezcla rica (no se oxida completamente).

Podemos representar el PCI, la T_{ad} y las x_i en función de la riqueza, o mejor de λ :



15.74. En una cámara de combustión estacionaria se quema adiabáticamente 1 kg/s de fuel, asimilable a $C_{10}H_{22}$, con un 3% de exceso de aire. Sabiendo que el aire entra a 200 °C y 100 kPa, se pide:

a) Composición de salida suponiendo combustión completa.

Como hay exceso de aire, supondremos combustión completa. La estequiometría es $C_{10}H_{22} + (31/2)O_2 = 10CO_2 + 11H_2O$, de donde $PCI = 6,35$ MJ/mol, $A_0 = 15,5/0,21 = 73,8$ mol/mol y $A = A_0(1+e) = 76$ mol/mol. La mezcla es $aC_{10}H_{22} + aA(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = x_{CO_2}CO_2 + x_{H_2O}H_2O + x_{O_2}O_2 + x_{N_2}N_2$, con 5 incógnitas (a, x_i) y 5 ecuaciones (NX, BC, BH, BO, BN) que dan $a = 0,012$ y una salida con 73,7 % de N_2 , 13,5 % de H_2O , 12,3 % de CO_2 y 0,6 % de O_2 .

b) Temperatura de salida en el caso anterior.

Procediendo como antes, se obtiene:

$$T_{ad} = T^\oplus + \frac{ah_{PCI} + aAc_{p,air}(T_{air} - T^\oplus)}{\sum_{i=1}^{C_{exhaust}} x_i c_{p,i}} = 298 + \frac{0,012 \cdot 6,31 \cdot 10^6 + 0,012 \cdot 76 \cdot 29 \cdot (200 - 25)}{0,123 \cdot 54 + 0,135 \cdot 47 + (0,737 + 0,006) \cdot 34} = 2480 \text{ K}$$

c) Suponiendo que se forma algo de CO y de NO, determinar las concentraciones de equilibrio.

Si suponemos que las emisiones de CO y NO van a ser mucho menores que las demás, podemos estimar su valor suponiendo que los resultados anteriores apenas varían (i.e. $T = 2470$ K, $x_{O_2} = 0,006 \dots$). Del equilibrio químico $CO_2 = CO + 1/2 O_2$ sale $\sqrt{x_{O_2} x_{CO}} / x_{CO_2} = \exp(10,4 - 34000 \cdot K/T) = 0,035$ y por tanto $x_{CO} = 5,8$ %. Para el equilibrio del NO, de $1/2 N_2 + 1/2 O_2 = NO$ sale $x_{NO} / \sqrt{x_{N_2} x_{O_2}} = \exp(1,49 - 10850 \cdot K/T) = 0,055$ y por tanto $x_{NO} = 0,4$ %. Pero como la x_{CO} ha resultado tan grande (e.g. mucho mayor que la x_{O_2} supuesta), hay que resolver el problema conjunto, lo cual se hace a continuación, despreciando el x_{NO} por ser el más pequeño.

d) Suponiendo que solo se forma CO, determinar la nueva composición de equilibrio.

Son 8 incógnitas (a , 5 x_i , PCI y T_{ad}) con 8 ecuaciones (eqNX; eqBC; eqBH; eqBO; eqBN; eqEQ2; eqPCI; eqTad) que resolveremos por iteraciones.

$$eqMix := a C_{10}H_{22} + 76,02 a (0,79 N_2 + 0,21 O_2) = CO x_{CO} + CO_2 x_{CO_2} + H_2O x_{H_2O} + N_2 x_{N_2} + O_2 x_{O_2}$$

$$1 = x_{O_2} + x_{N_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO}$$

$$0 = x_{CO_2} + x_{CO} - 10 a$$

$$0 = 2 x_{H_2O} - 22 a$$

$$0 = -\frac{3193}{100} a + 2 x_{O_2} + 2 x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO}$$

$$0 = -\frac{502452}{4183} a + 2 x_{N_2}$$

$$eqEQ2 := \frac{\sqrt{x_{O_2} x_{CO}}}{x_{CO_2}} = 32599,27 e^{-\frac{34037,77 \text{ K}}{T}}$$

$$a PCI = \sum_{i=1}^C x_i h_{f,i} - a h_{f,F}$$

$$T_a = T_{25} + \frac{a (PCI + c_{p,C_{10}H_{22}} (T_{ef} - T_{25})) + b c_{p,Air} (T_{ea} - T_{25})}{\sum_{i=1}^C \delta_i x_{Com,i} c_{p,i}}$$

Empezamos suponiendo combustión completa ($x_{CO} = 0$) y calculamos PCI y T_{ad} . Con esta T_{ad} resolvemos las 6 ecuaciones (eqNX; eqBC; eqBH; eqBO; eqBN; eqEQ) con 6 incógnitas ($a, x_{CO_2}, x_{H_2O}, x_{O_2}, x_{N_2}, x_{CO}$), y con estos calculamos los nuevos valores de $PCI(x_i)$ y $T_{ad}(x_i)$. Con estos valores volvemos a resolver el sistema de 6 ecuaciones (eqNX; eqBC; eqBH; eqBO; eqBN; eqEQ) con 6 incógnitas ($a, x_{CO_2}, x_{H_2O}, x_{O_2}, x_{N_2}, x_{CO}$), y volvemos a iterar hasta que los valores se estabilicen, llegando finalmente a una $T_{ad} = 2360$ K (en vez de la inicial 2480 K),

con un 1,6% de CO y un 1,4% de O₂. El PCI es de 5,9 MJ/mol en vez de los 6,3 MJ/mol de la combustión completa.

$$Ta = 2480.49 K, PCI = \frac{6.35 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0$$

$$Ta = 2294.44 K, PCI = \frac{5.75 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.03, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.03, x_{CO_2} = 0.10, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.02\}$$

$$Ta = 2393.22 K, PCI = \frac{6.07 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.01, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.01, x_{CO_2} = 0.11, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

$$Ta = 2346.11 K, PCI = \frac{5.92 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.02, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.02, x_{CO_2} = 0.10, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

$$Ta = 2370.12 K, PCI = \frac{5.99 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.02, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.02, x_{CO_2} = 0.11, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

$$Ta = 2358.23 K, PCI = \frac{5.96 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.02, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.02, x_{CO_2} = 0.10, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

$$Ta = 2364.21 K, PCI = \frac{5.97 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.02, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.02, x_{CO_2} = 0.11, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

$$Ta = 2361.22 K, PCI = \frac{5.97 \cdot 10^6 J}{mol}, x[CO] = 0.02, \{a = 0.01, x_{CO} = 0.02, x_{CO_2} = 0.11, x_{H_2O} = 0.13, x_{N_2} = 0.73, x_{O_2} = 0.01\}$$

15.75. Shuttle fuels

El transbordador espacial (Shuttle) tenía varios tipos de motores: 2 **impulsores** de sólidos (SRB), 3 motores principales de LH₂/LOX (SME), 2 motores de maniobras (OMS) de MMH/N₂O₄, y 44 pequeños motores (RCS), también de MMH/N₂O₄. Se pide:



- a) Sabiendo que los SME consumen 118 t de LH₂ y 764 t de LOX en 8,5 minutos, comparar la relación mástica oxidante/fuel con la estequiométrica.

La relación mástica es $r_{OF} = 764/118 = 6,5$, menor que la estequiométrica $r_{OF, stq} = 16/2 = 8$, i.e. se quema con exceso de H₂ (se usa para refrigerar). Los grandes depósitos criogénicos se llenan a presión ambiente (prácticamente a 100 kPa), pero en esta aplicación, unos pocos minutos antes del despegue se presurizan con helio para que no haya vaporización en las bombas (e.g. el LOX se presuriza con 150 kPa de helio 3 minutos antes del despegue, a lo que hay que añadir la presión del vapor de O₂, 100 kPa, y la hidrostática, que es de otros 150 kPa en el fondo). Si solo hubiera LOX a 250 kPa, su temperatura (equilibrio líquido-vapor) sería de 100 K en vez de $T_b = 90$ K

- b) Potencia térmica desarrollada durante la combustión en los motores principales del Shuttle.

Será aproximadamente la correspondiente al poder calorífico inferior de la parte de combustible quemado, aunque al PCS estándar, a 100 kPa y 25 °C, habría que restarle no solo la vaporización del agua sino la del criogénico y su calentamiento hasta el estado estándar). De los $\dot{m}_{LH_2} = 118/510 = 230$ kg/s que se inyectan solo reaccionan 187 kg/s, que restando al $PCI^{\oplus} = 121$ MJ/kg el cambio de fase y el calentamiento, quedan 113 MJ/kg de PCI y en total $\dot{Q} = \dot{m}_{LH_2, r} \cdot PCI_{net} = 187 \cdot 113 = 21$ GW.

Estos ([RS-25](#)) son los mayores motores cohete reutilizables de LH₂/LOX, y también los llevará el [SLS](#) (4× 2021 no-tripulado; el SpaceX [Raptor](#) será similar pero costará 50 veces menos). En operación, unas partes están a 20 K (LH₂) y otras a 3600 K (gases en la cámara de combustión), saliendo los gases a 3,6 km/s.

La T_{ad} aumenta con la presión, siendo de 3200 K a 0,1 MPa, 3400 K a 1 MPa, 3600 K a 10 MPa, y 3800 K a los 21 MPa de operación del RS-25, aunque baja a los 3600 K antedichos al tener en cuenta que hay que vaporizar los líquidos de aporte y calentarlos hasta la T^{\oplus} (8.8 kJ/mol_{H₂} y 12.9 kJ/mol_{O₂}). La composición a la salida es $x_{H_2O} = 0.705$, $x_{H_2} = 0.117$, $x_{OH} = 0.101$, $x_{O_2} = 0.034$, $x_H = 0.030$, $x_O = 0.014$, $x_{HO_2} < 10^{-3}$, $x_{H_2O_2} < 10^{-4}$.

Para dar una idea del efecto de la temperatura, a 3000 K y 1 MPa el equilibrio da $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.82$, $x_{\text{H}_2}=0.08$, $x_{\text{OH}}=0.06$, $x_{\text{O}_2}=0.03$, $x_{\text{H}}=0.01$, $x_{\text{O}}=0.005$, $x_{\text{HO}_2}=10^{-4}$, $x_{\text{H}_2\text{O}_2}<10^{-5}$; a 2000 K y 100 kPa solo se disocia un 3%: $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.955$, $x_{\text{H}_2}=0.030$, $x_{\text{O}_2}=0.015$.

Para dar una idea del efecto de la presión a $T=\text{cte}$ (2000 K), en el equilibrio se disocia un 6 % a 10 kPa, un 3 % a 100 kPa, un 0,5 % a 1 MPa, y un 0,2 % a 10 MPa.

En resumen, la disociación aumenta cuando $T\uparrow$ y $p\downarrow$, como enseña el Principio de Le Chatelier.

- c) Sabiendo que los motores de combustible sólido consumen cada uno 500 t de propulsante en 120 s, calcular la potencia térmica desarrolladas, suponiendo que basta considerar la oxi-reducción del perclorato de amonio (AP): $2\text{NH}_4\text{ClO}_4=4\text{H}_2\text{O}+2\text{O}_2+\text{Cl}_2+\text{N}_2$. Datos del NH_4ClO_4 : $M=0,1175$ kg/mol, $\rho=1950$ kg/m³, entalpía de formación estándar $h_f=-295$ kJ/mol.

Si se supone que es AP puro y que la descomposición redox es completa (sobra algo de oxidante) sería: $\text{NH}_4\text{ClO}_4=2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+\frac{1}{2}\text{Cl}_2+\frac{1}{2}\text{N}_2$, y $\text{PCI}=189$ kJ/mol=1,61 MJ/kg, luego $\dot{Q}=\dot{m}_{\text{sol}}\text{PCI}_{\text{sol}}=2\cdot(500/120)\cdot 1,61=13,4$ GW.

En realidad la oxi-reducción del AP no es completa y, dependiendo de las presiones (y temperaturas) de funcionamiento, se forma también HCl, NO, N₂O..., reduciendo la potencia térmica.

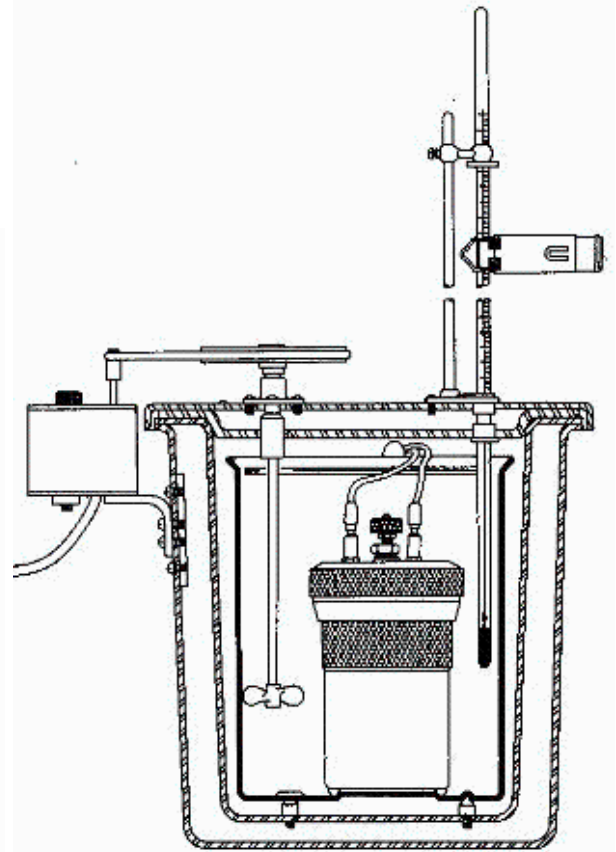
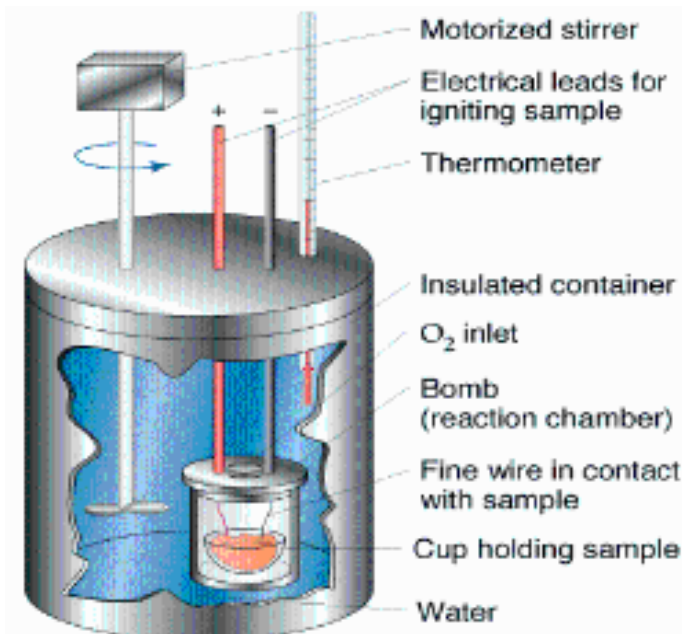
En una cámara de combustión a unos 10 MPa en cohetes suele aproximarse por $\text{NH}_4\text{ClO}_4=1.5\cdot\text{H}_2\text{O}+1.25\cdot\text{O}_2+\text{HCl}+0.5\cdot\text{N}_2+163$ kJ/mol, que daría $\text{PCI}_{\text{AP}}=163/0.1175=1.39$ MJ/kg en vez de los 1,6 MJ/kg de la completa. Sin embargo, si se tiene en cuenta la combustión del polvo de aluminio y el compuesto orgánico aglomerante (el más usado es el [HTPB](#), que puede aproximarse ponderalmente por C₂H₄), la potencia térmica es mucho mayor (ver [Adenda](#)).

Nótese que durante los 2 primeros minutos en que funcionan los cohetes sólidos (SRB) y los líquidos (SME), se consumen $2\cdot 4170+(231+1498)=10$ t/s de propulsores (en el Saturno V eran 15 t/s; en el Ariane 5 son 4,3 t/s; en el Airbus A350 son 15 kg/s; en un coche es 1..5 g/s).

B08-NOV-17. MEDIDAS CALORIMÉTRICAS E INSTRUMENTACIÓN

Esta lección sirve de apoyo a la clase práctica de laboratorio sobre este tema, y a presentar algunos ejercicios relacionados con ensayos y medidas.

9.35. Para determinar la capacidad térmica de una bomba calorimétrica, se quema una muestra de 1,230 g de ácido benzoico, $C_6H_5COOH(s)$, con oxígeno puro a 3 MPa, 25 °C y en cantidad triple de la estequiométrica, obteniéndose una subida de temperatura del baño de 4,33 °C. Sabiendo que la entalpía de combustión estándar de esta sustancia patrón es de -3227 kJ/mol, se pide:



a) Entalpía de formación del ácido benzoico.

Estequiometría: $C_6H_5COOH + (15/2)O_2 = 7CO_2 + 3H_2O$. La entalpía de reacción será $h_r = 7h_{f,CO_2} + 3h_{f,H_2O} - h_{f,F} - (15/2)h_{f,O_2} = -3227$ kJ/mol, según el dato, luego, despejando, $h_{f,F} = -385$ kJ/mol.

b) Masa de oxígeno consumido.

La estequiometría enseña que 1 mol de fuel requiere 7,5 mol de oxígeno, luego la combustión completa de 1,23 g de fuel (0,010 mol) requiere 2,42 g de oxígeno puro (0,076 mol de O₂), que a 25 °C y 3 MPa ocuparían 62 cm³. Como hay el triple del estequiométrico, el volumen interno de la bomba calorimétrica será de 188 cm³ (más 1 cm³ o así, de los 1,23 g de combustible).

c) Calor transmitido.

Despreciando la variación de energía térmica de los productos atemperados respecto al estado estándar (i.e. suponiendo toda el agua líquida), el calor que sale es $Q = -n_f u_r = -n_f h_{r0} + (n_{CO_2} - n_{O_2})RT = 32,5$ kJ. Nótese que apenas hay diferencia entre la entalpía de reacción y la energía interna de reacción (i.e. entre el poder calorífico a presión constante y el de a volumen constante).

d) Capacidad térmica de la bomba calorimétrica.

La capacidad térmica total, C_{tot} , será $C_{tot} = Q/\Delta T = 32,5/4,33 = 7510$ J/K, equivalente a una masa de agua $m_w = C/c = 7510/4180 = 1,79$ kg de agua. Esta es la capacidad térmica total, que incluye la del agua y la de los demás elementos del calorímetro (agua del baño, paredes de acero de la bomba, conectores, transductores, agitadores...), que en total equivale a 1,79 kg de agua; e.g. si el agua del calorímetro es de 1,5 kg, entonces el resto de elementos contribuyen como si se añadiese 0,29 kg de agua, i.e. sería $C_{cal} = 0,29 \cdot 4180 = 1212$ J/K.

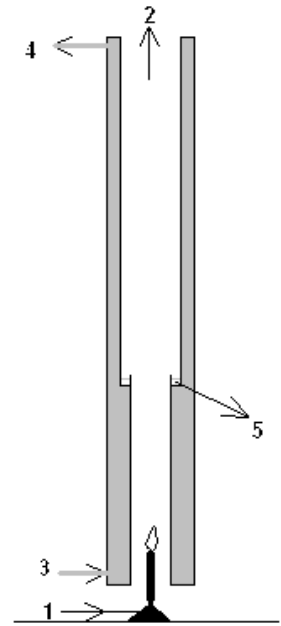
e) Estimar los valores máximos de temperatura y presión alcanzados en el proceso.

La temperatura máxima será la de combustión adiabática a volumen constante. El calor liberado, suponiendo que no hay disociaciones, con el agua en estado gaseoso a tan alta temperatura, es $PCI_V = PCI_p + \Delta nRT = 3,1$ MJ/mol, que daría una $T_{ad} = 4066$ K, demasiado alta para haber supuesto que no hay disociaciones y haber tomado los c_v a temperaturas medias de unos 1500 K. A esa temperatura la presión sería (también como límite superior), $p_{max} = nRT_{max}/V = 45,5$ MPa, también demasiado alta.

Nótese que, tras el atemperamiento, la presión, $p_f = nRT_0/V = 2,93$ MPa, es menor que la inicial, 3 MPa, porque el H₂O condensa.

Pregunta. ¿Por qué no se funde el acero ($T_m = 1800$ K) en contacto con gases a casi 4000 K? Sol. Porque no le da tiempo (en estacionario no hay acero que trabaje a >1400 K).

15.50. La figura representa un esquema idealizado de un calorímetro de flujo para la medida del poder calorífico de combustibles gaseosos. Por 1 se alimenta un mechero bunsen con 170 L/h de un hidrocarburo gaseoso con exceso de aire, a 20 °C, saliendo el escape por 2 a 40 °C. Por 3 se alimenta el agua de refrigeración a 15 °C, 75 L/h, saliendo por 4 a 35 °C. Por 5 sale el agua condensada en las paredes, 14 cm³ en 5 minutos. Se pide.



a) Poder calorífico del gas.

Despreciando la entalpía térmica de los gases de escape, el balance energético será $\dot{n}_f h_{PCS} = \dot{m}_w c_w \Delta T_w$, con $\dot{n}_f = p \dot{V}_f / (RT) = 10^5 \cdot (0,170/3600) / (8,3 \cdot 293) = 0,002$ mol/s de fuel, y $\dot{Q}_w = \dot{m}_w c_w \Delta T_w = (75/3600) \cdot 4180 \cdot (35-15) = 1740$ W, por lo que $h_{PCS} = 1740/0,002 = 880$ kJ/mol de fuel.

b) Deducir de qué gas puede tratarse.

Se plantea $C_n H_m + (n+m/4) O_2 = n CO_2 + (m/2) H_2 O + 880$ kJ/mol y se empieza despreciando la entalpía de formación del combustible y estimando la n máxima para ese PCS, que es $n=2$, y se prueba con n decreciente, calculando la m que corresponde. Se concluye que las parejas posibles son ($n=1, m=4$; i.e. CH₄), ($n=1, m=3$) o ($n=2, m=1$), y por tanto el más parecido es el metano, CH₄, o, más probablemente, un gas natural.

c) Cantidad de agua que sale con los gases de escape.

La cantidad total de agua generada, \dot{n}_w , se deduce de la estequiometría, $\dot{n}_w = 2\dot{n}_f = 0,004$ mol/s, y la de agua líquida del dato de condensado, $\dot{m}_{w,cond} = 14/300 = 0,047$ g/s = 0,0026 mol/s; i.e. de los 0,004 mol/s de agua formada, un 67% (26/39) condensa y el otro 33% sale como vapor disuelto en el escape, que no es despreciable, luego, habría que corregir el poder calorífico experimental para obtener el poder calorífico superior.

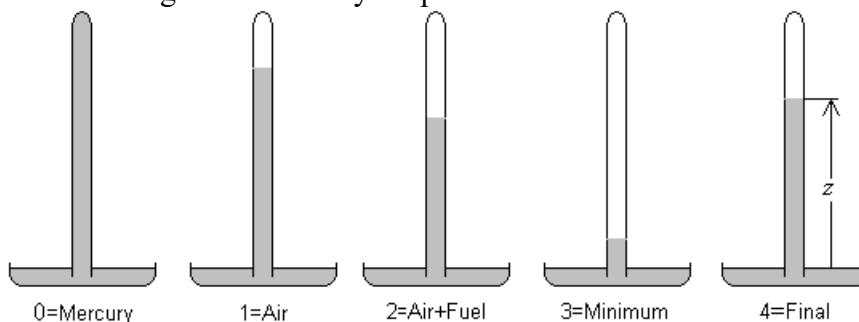
d) Relación aire/combustible.

En $eq := a CH_4 + b (c_21 O_2 + c_79 N_2) = a CO_2 + 2a H_2O + (b c_21 - 2a) O_2 + b c_79 N_2$ se conoce todo menos la b , que se deduce de la condición de saturación en vapor del gas de salida, i.e. la fracción molar de vapor, $x_{H_2O} = p^*(T)/p_0 = (\dot{n}_w - \dot{n}_{cond}) / \dot{n}_{tot,out}$; y sustituyendo, $(0,0014 \text{ mol/s}) / (b - 0,00062 \text{ mol/s}) = 7,3/100$, de donde $b = 0,019$ mol/s y por tanto $A = b/a = 9,7$, que con $A_0 = 9,5$ mol/mol para el metano, indica un ligero exceso de aire.

- e) Composición de los gases a la salida.
Dividiendo por $n_{\text{tot,out}}$, $x_{\text{CO}_2}=0.107$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.073$, $x_{\text{O}_2}=0.0035$, $x_{\text{N}_2}=0.82$.

15.51. Hacia 1780, Volta desarrolló un eudímetro (una especie de probeta de vidrio grueso) para determinar la concentración de oxígeno en aires viciados mediante la combustión con exceso de hidrógeno. El procedimiento era tal que así: se llenaba el eudímetro con mercurio y se colocaba invertido sobre un baño de mercurio (como en el experimento de Torricelli), luego se introducía por la boca (a través de un tubo acodado) el aire a analizar, e.g. hasta completar 100 cm^3 en la probeta, y luego hidrógeno (obtenido por reacción de un metal con una disolución ácida) hasta completar 200 cm^3 en total; finalmente se provocaba la combustión con una chispa en el extremo superior (entre electrodos previamente instalados al efecto), y al final quedaban e.g. 170 cm^3 de gases ya atemperados. Las dimensiones del eudímetro eran: 50 cm de largo, 4 cm de diámetro interior, 1 cm de espesor, y se sumergía 1 cm en el baño. Se pide:

- a) Hacer un esquema de la configuración antes y después de la combustión.



- b) Plantear la reacción de combustión para la mezcla, indicando las hipótesis necesarias.
Mezcla de aire empobrecido e hidrógeno en exceso. Se ha de suponer que el aire a ensayar no tiene más oxidante que el oxígeno, y ningún combustible. Estequiometría: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. Mezcla: $a\text{H}_2 + b\text{O}_2 + c\text{N}_2 = x_{\text{H}_2}\text{H}_2 + x_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + x_{\text{N}_2}\text{N}_2$.
 $a\text{H}_2 + b\text{O}_2 + c\text{N}_2 = d\text{H}_2\text{O} + e\text{H}_2 + f\text{N}_2$.
- c) Determinar las cantidades molares de los gases descritos.
Suponemos despreciable la cantidad de agua en fase gaseosa al final (y al principio, ¡pero no tras la combustión!). Suponemos despreciable la presión de vapor de mercurio. Los gases están a presión inferior a la ambiente. Sea z la altura del nivel de mercurio respecto a la del baño.
Inicial: $p_1 + \rho g z_1 = p_0$. Con $\rho = 13600 \text{ kg/m}^3$, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$, $z_1 = 0,41 \text{ m}$, $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ y $p_1 V_1 = n_1 RT$, se deduce que $n_1 = 1,9 \text{ mmol}$ ($p_1 = 45,5 \text{ kPa}$). Análogamente, con $z_2 = 0,33 \text{ m}$, se deduce que $n_2 = 4,7 \text{ mmol}$ ($p_2 = 56 \text{ kPa}$) y por tanto $n_{\text{H}_2, \text{ini}} = n_2 - n_1 = 2,8 \text{ mmol}$. De igual manera, con $z_4 = 0,35 \text{ m}$, se deduce que $p_4 = 53 \text{ kPa}$ y $n_4 = 3,75 \text{ mmol}$ de productos gaseosos ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$).
Sustituyendo valores para el estado antes de reaccionar, $n_2 = n_{\text{H}_2, \text{ini}} + b + c \rightarrow 4,7 = 2,8 + b + c$ en mmol, y para el estado tras el atemperamiento, $n_4 = n_{\text{H}_2, \text{fin}} + c \rightarrow 3,75 = n_{\text{H}_2, \text{fin}} + c$ en mmol. La tercera ecuación es la estequiometría, $n_{\text{H}_2, \text{ini}} - n_{\text{H}_2, \text{fin}} = 2b \rightarrow 2,8 - n_{\text{H}_2, \text{fin}} = 2b$, y con ellas se obtienen las 3 incógnitas: $b = 0,32 \text{ mmol}$, $c = 1,58 \text{ mmol}$, y $n_{\text{H}_2, \text{fin}} = 2,2 \text{ mmol}$.
- d) Determinar la concentración de oxígeno en el aire usado.
Buscamos la relación $x_{\text{O}_2, \text{air}} = b / (b + c) = 0,32 / (0,32 + 1,58) = 0,16$; i.e. el aire viciado usado solo contenía 16 % molar de O_2 (frente al 21 % en aire fresco).
- e) Determinar la cantidad de agua formada.
De la estequiometría vemos que se forma la misma cantidad de agua que la que desaparece de H_2 , i.e. $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2, \text{ini}} - n_{\text{H}_2, \text{fin}} = 0,64 \text{ mmol}$, de los cuales el 3 % permanecerá disuelto en los gases, y los otros 0,62 mmol condensarán, ocupando un volumen despreciable.

15.52. (Inertizar). Se quiere obtener un caudal de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (medidos a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa) de gas inerte (gas con insuficiente oxígeno para la combustión de combustibles fósiles; $x_{\text{O}_2} < 5\%$ según las normas IMO) para un servicio en un buque, a partir de los gases de escape de la combustión de un fuel marino de fórmula empírica $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$. Se pide:

- a) Calcular el aire teórico para ese combustible (en base molar y en base másica).

- b) ¿Serviría usar los gases de escape (enfriándolos) del motor principal del buque, sabiendo que usa un 100% de exceso de aire?
- c) Calcular el exceso de aire máximo para generar gas inerte en un combustor independiente.
- d) Calcular los gastos másicos de combustible y de aire necesarios.
- e) Calcular el calor a evacuar para suministrar el gas inerte a temperatura ambiente.

B09-NOV-18. CINÉTICA QUÍMICA. LEY DE ACCIÓN DE MASAS. LEY DE ARRHENIUS

Las leyes termodinámicas establecen límites a los procesos naturales y artificiales, es decir, límites a los caminos posibles, pero el camino realmente seguido, y el ritmo (la velocidad del proceso), depende de otras circunstancias.

Por ejemplo, la termodinámica no dice que una hoja de papel se quemará en el aire, ni siquiera después de haber sido encendida, y no se ocupa de la velocidad de combustión; simplemente dice que el sistema papel/aire podría alcanzar un estado de equilibrio más estable (más entropía) al arder, y determina ese estado final (que también podría alcanzarse mediante una oxidación secularmente lenta).

Es la ciencia de la cinética la que se ocupa de la rapidez con la que suceden las cosas: instantáneamente (es decir, más rápido de lo monitoreado, como en las explosiones), evolucionando a un ritmo considerable (es decir, en el lapso de tiempo de monitoreo, como en la combustión), o a un ritmo insignificante (i.e., más lentamente que el monitorizado, como en la oxidación lenta). Una hoja de papel encerrada en un recipiente transparente con más aire que el teórico, puede no quemarse completamente si se enciende (por ejemplo, por una luz concentrada), porque, a medida que la concentración de oxígeno se reduce, la convección y la difusión pueden no suministrar suficiente oxígeno para mantener la liberación de calor mínima necesaria para la propagación. Los hidrocarburos no pueden quemarse en mezclas de N_2/O_2 si $x_{O_2} < 12\%$ ($< 5\%$ para el H_2), y tampoco pueden quemarse en mezclas de CO_2 /aire si $x_{O_2} < 15\%$ ($< 6\%$ para H_2). A temperatura ambiente, sin ignición, el trozo de papel en el aire se oxidará muy lentamente (imperceptible a la vista).

Los convertidores catalíticos de tres vías de los automóviles llevan en serie (en el mismo bote, justa a la salida del motor, pues deben operar a unos $800\text{ }^\circ\text{C}$) un reductor de NO_x ($2NO = N_2 + O_2$ y $2NO_2 = N_2 + 2O_2$) y sendos oxidantes de CO ($CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$) y VOC (e.g. $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$). Los catalizadores más usados en toda la industria son los silicatos microporosos de aluminio (zeolitas).

Los procesos cinéticos pueden ser de carácter no reactivo (mezcla, vaporización, transmisión de calor y masa) o estar acoplados a las reacciones químicas (ignición, propagación, extinción).

Cinética química. La velocidad de reacción se modeliza con la ley de acción de masas, y la 'constante' de reacción, k , con la exponencial de Arrhenius:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \rightarrow \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{dn_i}{Vv_i dt} = \frac{dc_i}{v_i dt} = k(T, p) \prod c_i^{e_i} = B_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \prod c_i^{v_i'}$$

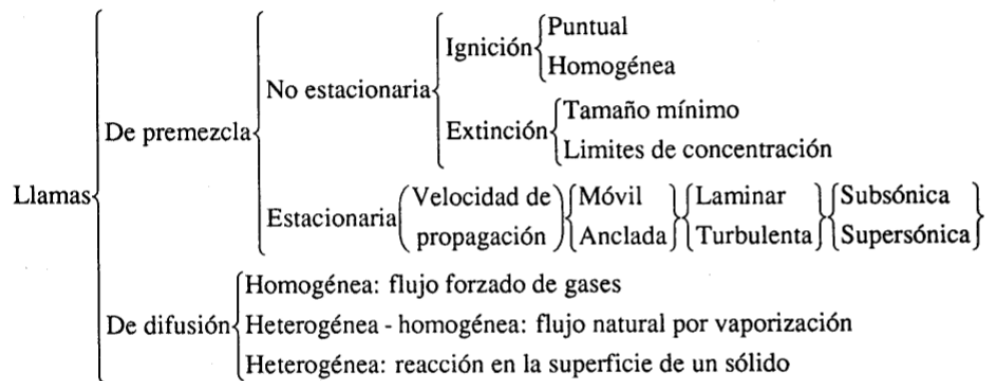
Los profesores de química noruegos Cato Guldberg y Peter Waage (cuñados), presentaron por primera vez en 1864, en sus "Estudios sobre la afinidad", lo que llamaron 'la acción de masas en las reacciones químicas', ahora llamada ley de acción de masas: a $T = \text{cte}$ y $p = \text{cte}$, la velocidad de la reacción química es directamente proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes elevadas a exponentes particulares, e_i . En las reacciones elementales, estos exponentes son los coeficientes estequiométricos de los reactivos, v_i' . Una vez que se ha señalado el efecto de la concentración de reactivos con la ley de acción de masas, la constante de velocidad, k , dependerá de la temperatura, presión y otros efectos secundarios, como la presencia de catalizadores (y el tipo de disolvente para reacciones en fase líquida). El efecto de la presión es insignificante en las reacciones en fase condensada, y para las reacciones gaseosas ya se tiene en cuenta a través de la concentración de especies, al menos en el modelo de gas ideal. Pero el efecto de la temperatura es muy grande, y las velocidades de reacción se duplican con solo aumentar la temperatura unas pocas decenas de grados (la mayoría de las reacciones químicas se aceleran al aumentar la temperatura, pero hay algunas excepciones, sobre todo en los sistemas biológicos controlados catalíticamente con enzimas, donde la velocidad de reacción aumenta y luego disminuye con un aumento adicional de temperatura). Svante Arrhenius en 1889 propuso una dependencia exponencial de la constante de velocidad con la temperatura, basada en la integración de la deducción teórica de van't Hoff en 1884 de su famosa ecuación para la variación con la temperatura de la constante de equilibrio de una reacción, K :

$$\frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} = \frac{-h_r^\oplus}{R} \rightarrow k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

y le dio a E_a la interpretación de una barrera de energía que las moléculas tienen que saltar para reaccionar; de ahí que E_a se denomine "energía de activación", siendo mucho mayor que RT para las reacciones de combustión.

Llamas

La característica más sobresaliente de la reacción de combustión es la aparición de una llama visible. La aparición de una llama es tan representativa que, aun a pesar de reconocer la existencia de llamas invisibles, de llamas frías, de llamas mortecinas (la de un cigarrillo, la de las ascuas), etc., se puede restringir el estudio de la combustión a los procesos con llama, dejando los otros procesos de oxidación exotérmica antes mencionados para un análisis más general de procesos reactivos. Tipos de llamas:



Las llamas en gases premezclados están dominadas por la cinética química; son más peligrosas e inestables, pero más potentes y efectivas (y contaminan mucho menos). Los humanos aprendieron a dominar el fuego hace casi 500 000 años manteniendo llamas no premezcladas en antorchas, pero fue solo hacia 1850 (cuando Bunsen concibió su famoso quemador: mechero bunsen), cuando se empezaron a usar las llamas premezcladas, no solo en la mayoría de los quemadores de gas (de cocinar a hornos industriales), sino también en motores de encendido por chispa y algunas turbinas de gas, porque la combustión premezclada es más intensa en energía y menos contaminante que las llamas no premezcladas. Las llamas premezcladas pueden ser laminares (por ejemplo, mechero bunsen de laboratorio) o turbulentas (motores de tipo Otto y quemadores industriales).

Las llamas no premezcladas están dominadas por la cinética física (difusión de calor y masa), y no se propagan (permanecen ubicadas donde el combustible y el oxidante se encuentran), aunque pueden encender sistemas cercanos (por ejemplo, propagación de la llama sobre un combustible sólido en el aire). Tienen una mayor estabilidad en la relación aire / combustible, pero son más sensibles a las turbulencias y al estiramiento, por eso muchos sistemas prácticos son híbridos, con una llama premezclada estabilizada con una llama de difusión, como en el mechero bunsen y en los quemadores domésticos.

- Pregunta. ¿Por qué no sirven los quemadores de gas ciudad para el gas natural ni para el butano? Sol.: porque son quemadores estabilizados con mezcla primaria que se aspira por arrastre, y varía la cantidad de movimiento.

Ignición y extinción

Ya hemos visto la propagación en régimen estacionario, pero tarde o temprano, como ocurre con la mayoría de los problemas de ingeniería, hay que afrontar los más complejos fenómenos de arranque y parada del proceso (ignición y extinción), no solo para comprender mejor la combustión, sino para proporcionar un control práctico del fuego.

Las reacciones de combustión tienen afinidades positivas y podrían proceder de forma natural al entrar en contacto combustible y oxidante, pero la mayoría de los combustibles y oxidantes se combinan demasiado lentamente en condiciones ambientales, si no se aporta externamente una energía de activación, i.e. una fuente de ignición, como una chispa eléctrica o un objeto caliente, para provocar una aceleración de la reacción. Tras de

la ignición, la reacción se autopropaga porque una llama es a su vez un foco de ignición, como cualquier otro objeto caliente.

El encendido de un sistema reactivo puede ser:

- Homogéneo, cuando se inicia la reacción en todo el volumen a la vez, debido a un calentamiento uniforme (por compresión de una premezcla, porque si es por calor no es homogéneo). El principal parámetro es:
 - La temperatura de **autoinflamación**, que es a la que arde súbitamente la mezcla sin otra excitación; e.g. para CH₄/aire $T_{\text{auto}}=850$ K, para CH₄/O₂ $T_{\text{auto}}=825$ K.
- Heterogéneo, cuando se inicia localmente por una chispa, un foco caliente, o un catalizador en un sistema premezclado o no premezclado, dando lugar a una onda de deflagración, i.e. un frente de llama que se propaga a relativamente baja velocidad (<0,5 m/s en llamas laminares de hidrocarburos gaseosos, <50 m/s en llamas turbulentas), pero que en premezclas, y bajo ciertas condiciones, puede transformarse en una onda de detonación que quema a velocidad supersónica. Los principales parámetros son:
 - En gases premezclados, la concentración mínima de combustible en la mezcla para que una reacción local se propague, i.e. el **límite de ignición pobre**, LIP (*lower flammability limit*, LFL), que para mezclas combustible/aire es aproximadamente igual a la mitad de la concentración estequiométrica, i.e. $x_{F,LIP}=x_{F,ST}/2$, con $x_{F,ST}=1/(1+A_0)$; e.g. para CH₄/aire, $A_0=9,5$ mol/mol, $x_{F,ST}=1/10,5=0,1$, i.e. un 10 % de CH₄ en la mezcla, y $x_{F,LIP}=x_{F,ST}/2=0,05$; efectivamente, a presión y temperatura ambiente, solo son inflamables (e.g. con una chispa) las mezclas CH₄/aire con xCH₄ entre el 5 % y el 15 %; este último límite (de ignición rica), LIR o HFL, tiene poco interés práctico porque siempre podrá diluirse con el omnipresente aire. Si el combustible es una mezcla de gases, Le Châtelier encontró en 1898 que puede aplicarse $x_{LIP,mix}=1/\sum(x_i/x_{LIP,i})$. Para mantener atmósferas inertes se disminuye la proporción de O₂ añadiendo N₂ (más inocuo) o CO₂ (más sencillo). Desde 2017 los depósitos de combustible de los aviones han de tener $x_{O_2}<12$ % (se inertizan con N₂ producido por separadores de membrana).

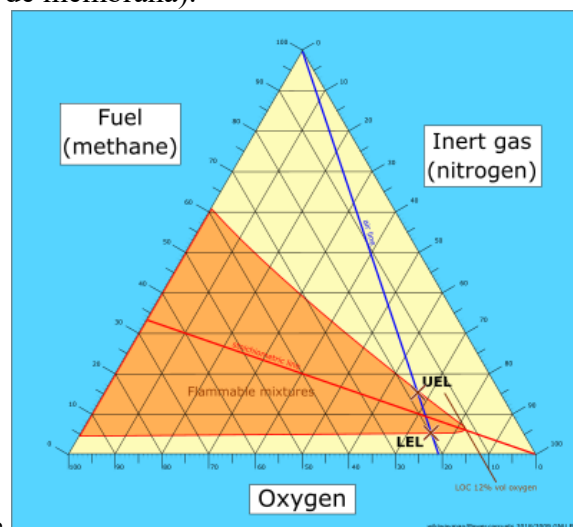


Fig. 1. Diagrama de ignición del CH₄/O₂/N₂.

- En combustibles líquidos o sólidos expuestos al aire, la temperatura de inflamación (o de ignición o de **flash**, *flash point*, T_{flash}), que es a la cual se generan suficientes vapores para el encendido por chispa en las proximidades de la superficie del fuel; e.g. para gasolinas, $T_{\text{flash}}\approx 230$ K ≈ -40 °C, para gasóleos, Jet A-1, y querosenos, $T_{\text{flash}}\approx 330$ K ≈ 50 °C. Los materiales con $T_{\text{flash}}<40$ °C se dicen inflamables, y los de $T_{\text{flash}}>40$ °C se dicen combustibles.

Se usa mucho como nemotécnico el llamado **triángulo del fuego**, que nos recuerda que, normalmente, además de la presencia del combustible y del oxidante, hace falta un aporte de energía de activación de la reacción para que esta se embale. Las sustancias **pirofóricas** arden al contacto, sin necesidad de chispa o catalizador ($T_{\text{auto}}<40$ °C). Las chispas de hierro que arranca el pedernal son partículas metálicas recién hechas que se oxidan tan rápido que arden.

Extinción. La extinción de un proceso de combustión puede producirse por cambio de composición (que algún reactivo se agote, que se inunde con materia inerte, que se añadan inhibidores), por disminución de temperatura

(no coincide con el límite de autoinflamación, sino que hay histéresis), por variaciones de presión (bajándola mucho se retrasan los choques moleculares y aumentándola mucho se promocionan otros choques disipativos), o por disminución de tamaño del sistema (por debajo de unos milímetros no puede avanzar la reacción, y por eso se utilizan orificios pequeños o mallas metálicas como barreras anti-llama). [Extintores](#).

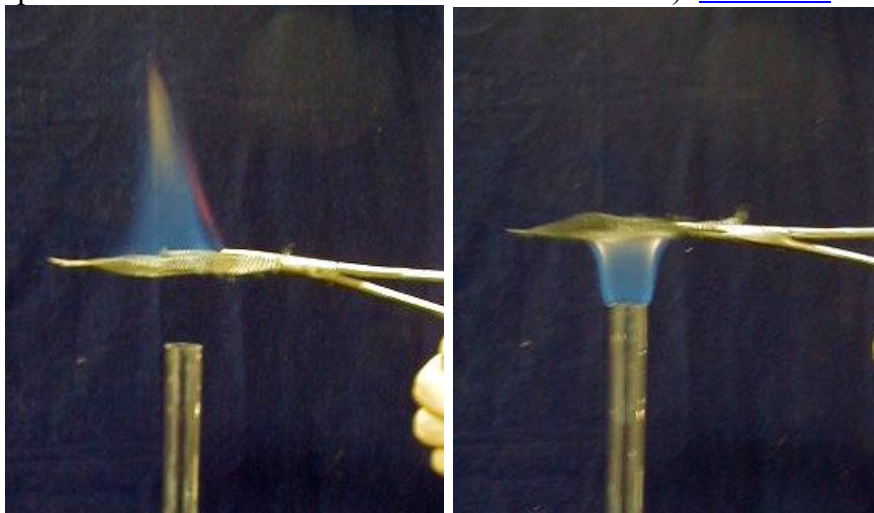


Fig. 1. Una malla de alambre fino evita la propagación de la llama, de modo que, si el chorro premezclado se enciende en un lado de la malla, la llama no puede atravesar el otro lado.

Temperatura de la llama. Si no hubiese pérdidas radiativas sería la adiabática, T_{ad} , pero en las llamas no premezcladas se pierde mucho calor por radiación de las partículas sólidas que se forman (hollín). La llama de una vela puede alcanzar unos 1700 K y servir para calentar piezas hasta unos 700 K. Las llamas de propano/aire llegan a 2200 K, las de propano/O₂ a 2600 K, las de H₂/O₂ a 3200 K, y las de C₂H₂/O₂ a 3800 K (son las mejores para oxicrote; para soldadura es mejor la eléctrica). Para soldadura y corte bajo el agua, se usa un chorro de mezcla H₂/O₂ a alta presión (el acetileno es inestable a $p > 200$ kPa) que crea una burbuja de gas donde se mantiene la llama. Otras antorchas subacuáticas pueden ser pirotécnicas (pólvoras), o reactivas al agua (polvo metálico).

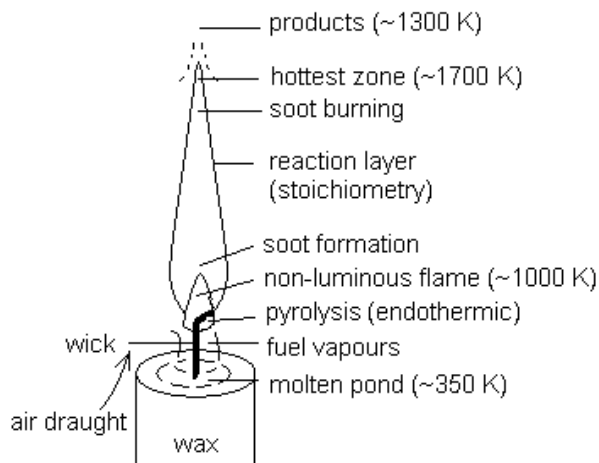


Fig. 2. La llama de una vela. Procesos de mezcla y estructura. Un 70 % del PCI se va por convección, un 25 % se emite por radiación, y el 5 % restante es el que funde la cera (por radiación).

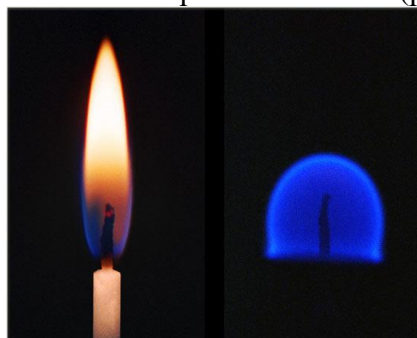


Fig. 3. Llamas de velas en la tierra (izquierda) y en una estación espacial en ingravidez (derecha).

Difusión del H₂ en un globo. Un globo lleno de gas hidrógeno se quema cuando se enciende, pero no produce un gran estallido. Sin embargo, si se deja que un globo lleno de hidrógeno permanezca intacto durante un tiempo, el oxígeno del aire comienza a salir a través de los pequeños poros del globo. Después de un tiempo, el globo contiene una mezcla de H₂, O₂ y algunos otros gases no reactivos. Cuando se enciende con una vela encendida, los gases dentro del globo reaccionan rápidamente para producir llamas amarillas y una gran explosión.

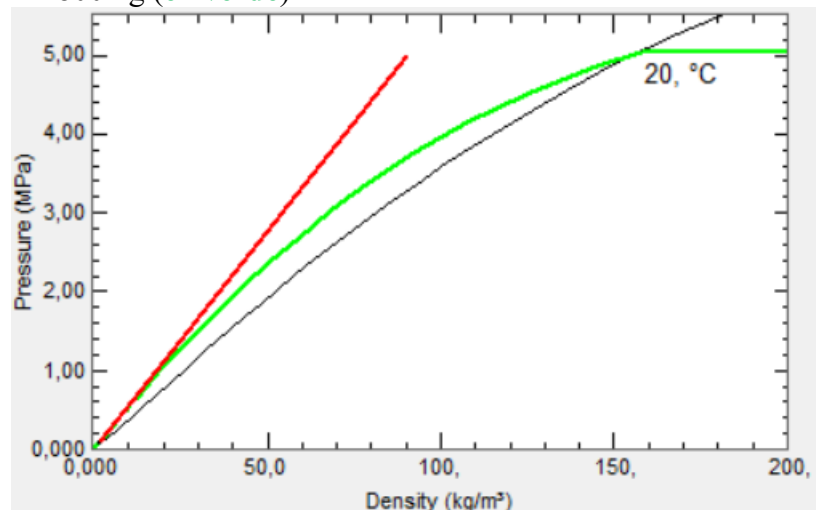
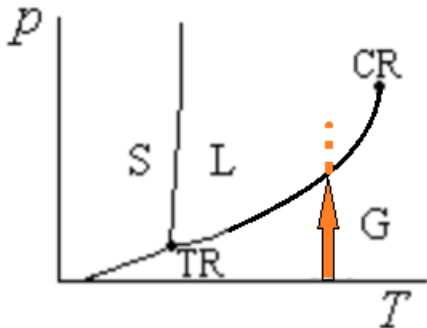
Problema. Si se estropea el cierre de una pequeña botella de 190 g de gas de laboratorio, ¿se formará una mezcla explosiva en una habitación de 3×3×3 m³? Las explosiones son fenómenos mecánicos; al arder aumenta la temperatura, y en espacios cerrados hace aumentar la presión, y las paredes de los edificios rompen si $\Delta p > 10$ kPa, i.e. equivalente a un peso de 1 t/m² (los tabiques y ventanas rompen con $\Delta p = 5$ kPa o menos).

15.67. (Flammability). En un recipiente cerrado y rígido de 10 litros, conteniendo inicialmente aire a 25 °C y 100 kPa, se inyecta rápidamente 1 g de metanol. Se pide:

- Relación molar aire/combustible que se ha inyectado, y comparación con la estequiométrica.
- Analizar si la mezcla formada sería inflamable mediante una chispa.
- Fracción molar de vapor de metanol que saturaría el aire a 250 K y a 300 K.
- Presión y temperatura tras la inyección, suponiendo vaporización instantánea.

(P2) Adiabatic decomposition of liquid N₂O

Para $T < T_{cr} = 36$ °C el N₂O licúa con presión; a 20 °C licúa a 5 MPa. Con el MGI (**en rojo**) solo cabrían $m = pV/(RT) = 5 \cdot 10^6 \cdot 1 / (189 \cdot 293) = 90$ kg, y no casi 800 kg (**en verde**).



C01-NOV-24. LA UTILIZACIÓN DE LA ENERGÍA. MÁQUINAS TÉRMICAS DIRECTAS E INVERSAS

Somos ingenieros. DLE: Ingenio (lat. ingenium).

1. m. Facultad del hombre para discurrir o inventar con prontitud y facilidad.

6. m. Máquina o artificio mecánico.

Máquina=artefacto energizado con partes móviles. Tipos: máquinas mecánicas, hidráulicas, térmicas, eléctricas. Una máquina es un dispositivo mecánico con partes móviles que ayuda a realizar alguna acción útil, generalmente trabajo, desde una simple rueda y eje, hasta una central nuclear. Las máquinas pueden ser simplemente mecánicas (polea y correa), hidráulicas (rueda hidráulica, el motor más antiguo), neumáticas (molino de viento), eléctricas (motor eléctrico, el más común hoy en día), químicas (pila de combustible) o térmicas (las más potentes hoy día).

El propósito de una máquina térmica puede ser motriz, o no (mover, generar electricidad, comprimir, refrigerar, bombear calor...). Restringimos el nombre de 'máquinas térmicas' a los dispositivos que convierten calor en trabajo (motor térmico) y a los dispositivos que bombean energía de baja temperatura a energía de alta temperatura (mediante el uso de alguna fuente de exergía), todos trabajando cíclicamente. La máquina de bombeo de calor puede estar destinada a producir frío (refrigeradores), o producir calor (bomba de calor), o ambos a la vez (frigorífico con recuperación de calor de alta, o bombas con absorción de calor a $T < T_{amb}$). No incluimos en esta definición un simple componente térmico como compresor o turbina, a pesar de que es una máquina y engloba procesos térmicos. Sólo estudiamos aquí los fundamentos de las máquinas térmicas (ciclos), que clasificamos en:

- Motores térmicos: *STE=Steam Engine*, *ICE→reciprocating*, *GTE=Gas Turbine Engine*, y otros tipos, incluyendo los generadores eléctricos de estado sólido, que no tienen partes móviles. Llegan a tener $\eta_{real} \approx \eta_{Carnot}/2$.
- Bombeo térmico: refrigeradores (si se quiere Q_2) y bombas de calor (si se quiere Q_1). ¿Y si Q_2 y Q_1 ? Llegan a tener $\eta_{real} \approx \eta_{Carnot}/3$.

Convertidores de calor de estado sólido (para trabajo o bombeo térmico). Están limitados a $\eta < \eta_{Carnot}$.

- Generador termoeléctrico (Seebeck-1821), bajo η pero gran fiabilidad. RTG con Pu-238 $t_{1/2}=88$ a (no Pu-239) en Voyager I y II desde 1977, 470 W; en 2011, 360 W (realmente 260 W por degradación de las termopilas). Refrigeradores termoeléctricos (TEC, Peltier-1834).
- Otros suelen ser solo de refrigeración: magnetocalóricos, electrocalóricos, elastocalóricos, barocalóricos.

UTILIZACIÓN DE LA ENERGÍA

E.Primaria mundial: 81%fossilF+14%renov+5%nuclear. Renovables=10biomasa+3hidro+1eólica y solar.

E.Prim.Mund.=17 TW, $(17 \cdot 10^{12}) / (50 \cdot 10^6) = 0.34 \cdot 10^6$ kg_F/s, $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, $0.34 \cdot 10^6 \cdot 44/16 = 1 \cdot 10^6$ kg_{CO2}/s

E.Final.Mund.=Ele40%+Fue60%=servicios (calor=30%, transporte=30%, trabajo=20%, frío=15% luz=5%).

1ª Rev.Industrial 1800. Máquina de vapor (ciclo Rankine). Fuel: carbón. Aplicaciones: mina, textil, barco, tren.

- Máquina. de vapor. 1ª Patente de 1606-Jerónimo de Ayanz y Beaumont (ministro de Minas de Felipe-II).
- El IPCC establece como fecha de referencia pre-industrial 1750.

2ª Rev.Industrial 1900. Motor de gas (Otto y Diesel). Fuel: gas de hulla, nafta de petróleo. Electricidad. Aviación.

3ª Rev.Ind. hacia 1975 (1973-oil crisis). TIC: ordenadores personales, internet, móviles. Energías renovables.

4ª Rev.Ind. hacia 2020. Internet de las cosas (IoT), la nube, el big-data, aprendizaje automat. (machine learning).

Consumo mundial anual per cápita: 1000 kg de agua potable, 300 kg de oxígeno del aire, y 200 kg de alimentos sólidos, más 600 kg de carbón, 500 kg de petróleo y 300 kg de gas natural (i.e. 1400 kg de productos energéticos; más si se añadiera la biomasa de países en desarrollo).

Para el transporte (propulsión) se usan 5 TW. Para electr. (no transporte) se usan 7 TW (2.4 TW_{ele}). Calif 5 TW.

- Por pasajero: 3.0 MJ/km en avión, 1.8 MJ/km en coche, and 0.9 MJ/km en bus o tren.
- Por tonelada de carga: 3.0 MJ/km por camión, 0.7 MJ/km por barco, y 0.5 MJ/km por tren.

- En los aviones hay que refrigerar incluso con $T_{\text{outside,air}} < -50$ °C porque hay que meter aire comprimido (calentado adiabáticamente), además de la disipación interior (personas y equipos), y el fuselaje está térmicamente aislado por el interior.

Qué esperamos del suministro de recursos básicos (agua, energía, alimentos, recogida de basura):

1. Seguridad de disponer (i.e. garantía de suministro y de repuesto, protección frente a otros). Estamos aquí y ahora tranquilamente en clase porque no nos preocupa que vaya a faltar el aire de repente, hemos comido y bebido, y esperamos volver a nuestra casa o albergue después de esta clase, que no durará mucho.
2. Economía de suministro (que sea asequible). Evitar no poder pagarlo (e.g. la pobreza energética).
3. Seguridad de uso (manejabilidad, no peligrosidad, i.e. garantía de reparación, protección a mi favor). Aquí es donde han aparecido los problemas más graves: teníamos fuentes abundantes (de agua, de energía...), y habíamos resuelto el suministro cómodo y barato, pero no hemos resuelto el problema de la contaminación de las aguas, ni la causada por la combustión, ni mucho menos la de los residuos nucleares.

Impacto ambiental. Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (unas 40 Gt/a de CO_{2e}) están causando un cambio climático adverso a nivel planetario, y el 80 % se atribuyen a los procesos de combustión (el otro 20 % es por actividades agropecuarias). Preguntas:

- ¿Cuánto CO₂ genera un coche utilitario de gasolina cada 100 km, 0,1 kg, 1 kg, 10 kg?
Sol. Si va despacio y solo consume unos 5 L de fuel a los 100 km, como cada 1 kg_F produce unos 3 kg_{CO2}, 15 kg_{CO2} cada 100 km. Una persona que va sola en un automóvil grande produce tanto CO₂ como si viaja en avión (0,25 kg_{CO2}/(km·pax)), mientras que, si va acompañada de tres personas en un coche pequeño, el daño al medioambiente es tan bajo como si se traslada en tren (0,05 kg_{CO2}/(km·pax)). El mayor problema del coche con motor térmico se da en las ciudades, y no es por CO₂ sino por partículas sólidas, vapores VOC, y óxidos de nitrógeno, por lo que hay que cambiar a tracción eléctrica cuanto antes (y en el futuro al coche autónomo compartido: sin aparcar, sin atascos, sin contaminar, sin gastar en coche+fuel+seguro, y, sobre todo, sin accidentes).
- Desde 2012, las nuevas centrales térmicas (plantas de potencia) deben emitir <0,5 t_{CO2}/MWh. ¿Es posible emitir <0.5 t_{CO2}/MWh quemando carbón? Sol. C+O₂=CO₂+30 MJ/kg, i.e. 1 kg_C → 44/12=3,7 kg_{CO2} → 30/3,6=8,3 kWh, luego por cada MWh se emiten 3,7·1000/8,3=0,44 t_{CO2}.
- ¿Cuánto CO₂ genera una persona al día al respirar? El metabolismo básico de 100 W necesita unos $\dot{m}_F = \dot{Q}/h_{\text{PCS}} = 100/(16 \cdot 10^6) = 6 \cdot 10^{-6}$ kg/s de glucosa (C₆H₁₂O₆+6O₂=6CO₂+6H₂O) y como cada 180 g generan 264 g_{CO2}, se generan 9·10⁻⁶ kg_{CO2}/s, i.e. 0,8 kg de CO₂ cada día (más, si hay más actividad). La humanidad emite al año en la respiración casi 3·10⁹ kg_{CO2} (3 mil millones de toneladas de CO₂ cada año), pero esto no incrementa el efecto invernadero. A este respecto, una acción para mitigar el cambio climático es la de 'emisiones negativas', i.e. hacer crecer biomasa (en forma herbácea o leñosa), que absorba CO₂ del aire por fotosíntesis, para luego quemarla, capturar el CO₂, y enterrarlo.
- La combustión es el proceso energético más potente, hasta que dominemos la energía nuclear. Y la humanidad necesita energía para progresar ¿No se puede quemar sin producir CO₂? Sí, pero no es fácil:
 - Quemar como siempre y capturar el CO₂ a la salida. Cuesta mucho porque el CO₂ está muy diluido.
 - Quemar combustibles normales con O₂ puro (oxicombustión). Separar después ya es fácil.
 - Reformar los combustibles normales y separar el CO₂ antes de la combustión.
 - Quemar combustibles normales en reactores separados con un portador de oxidante (ver [P-15.84](#)).
 - Quemar H₂, o cualquier otro producto no orgánico, e.g. metales en polvo (ya hay prototipos de 100 kW que queman polvo de hierro con aire y retienen el polvo de Fe₂O₃ para luego reducirlo con energías renovables; teóricamente no contamina nada y podría usarse en los vehículos.
 - Quemar combustibles renovables, naturales o sintéticos, tratando de aproximarse al ciclo natural agropecuario.
- ¿Qué futuro le espera al motor de combustión? Los motores viejos contaminan mucho, y los de diésel viejos mucho más, ¿Conviene renovarlos, o pasar a tracción eléctrica? La estimación de la UE en 2018 era que en 2030 el 70 % de la flota en la UE seguirá siendo de motor térmico (ICE), en 2040 sólo el 10% (la UE dejará de fabricarlos), y en 2050 se les prohibirá circular en la UE. El problema logístico es de primer orden, pues no solo se trata del parque móvil sino de las infraestructuras asociadas. En 2018 se

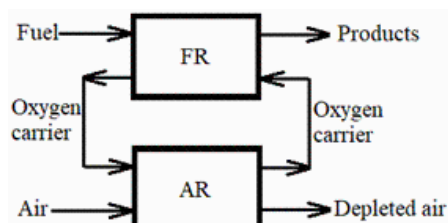
fabricaban en todo el mundo 80 millones de coches al año, y la EU producía el 21 %: 50 % de gasolina, 45 % diésel↓, 3.5 % de gas↑, y 1.5 % eléctricos↑). Las emisiones de partículas (PM) se evitarían con filtros apropiados. El NO_x se podría evitar con catalizadores en el escape (P-15.79), disminuyendo la temperatura máxima, recirculando mucho CO₂ del escape a la admisión (EGR), disminuyendo el N₂ en la admisión, y con una inyección más distribuida temporalmente (más avanzada) y espacialmente (más inyectores). Inyectando un poco de gasolina antes del gasóleo mejora todo (*dual-fuel*), pero se complica el sistema.

- En aviación y transporte marítimo parece mucho más difícil prescindir del motor de combustión, y habrá que seguir usándolo, pero con combustibles sintéticos ecológicos. En cualquier caso, no hay que olvidar que con lo que hay que acabar es con la polución que causa, no con el motor de combustión.
- ¿Qué debemos hacer para paliar el impacto ambiental antropogénico? Reconocer que, aunque el problema es global, y afecta más a las comunidades más pobres, han sido las sociedades más desarrolladas industrialmente las que han ido acumulando durante muchas décadas todos estos contaminantes. Pero a la vez son las sociedades más potentes técnicamente las únicas capaces de desarrollar soluciones viables para todos.

Ejemplo de combustión con captura de CO₂:

15.84. Se quiere capturar el CO₂ que se forma en la combustión de 1 m³/s de gas natural con aire, mediante el siguiente proceso de combustión en reactores separados. El combustible gaseoso (supóngase metano puro) entra en un reactor (RC) donde se oxida con un sólido portador de oxígeno, que en este caso es óxido de hierro-III, Fe₂O₃, en un lecho fluidizado (polvo en suspensión). Por otra parte, el aire entra en otro reactor (RA) donde oxida y regenera al portador de oxígeno (i.e. en otro lecho fluidizado, el aire oxida el polvo de Fe a Fe₂O₃). Las partículas sólidas se hacen recircular entre los dos reactores, todo en régimen estacionario. Se pide:

- Estequiometría del proceso en el reactor RC, y masa de CO₂ generada. Sol. $\text{CH}_4 + (4/3)\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (8/3)\text{Fe}$; a 25 °C y 100 kPa $\dot{m}_F = 0,67 \text{ kg/s}$, luego, $\dot{m}_{\text{CO}_2} = (44/16)\dot{m}_F = 1,84 \text{ kg/s}$.
- Gasto mínimo de aire necesario en el reactor RA. Sol. Como $A_0 = 9,5 \text{ mol}_F/\text{mol}_A = 17,3 \text{ kg}_F/\text{kg}_A$, $\dot{m}_A = 11,5 \text{ kg/s}$.
- Calcular la entalpía y la función de Gibbs, de la reacción en el reactor RC en condiciones estándar, interpretando el signo obtenido indicando si conviene trabajar a alta presión y/o alta temperatura. Sol. En el RC, la reacción es endotérmica ($h_r > 0$) y se necesita un aporte de exergía ($g_r > 0$), pese a que la entropía aumenta ($s_r > 0$). Puede comprobarse que $g_r = h_r - T_{25}s_r$. Para favorecer esta reacción conviene trabajar a alta temperatura y, como entonces el agua saldrá en estado gaseoso, trabajar a baja presión.
- Lo mismo, pero para el RA. Sol. En el reactor RA, la reacción es exotérmica ($h_r < 0$) y espontánea ($g_r < 0$), disminuyendo la entropía ($s_r < 0$). Para favorecer esta reacción conviene trabajar a baja temperatura y alta presión.
- Comparación de este proceso con el de combustión directa de metano y aire. Sol. Globalmente resulta lo mismo, como se comprueba por combinación lineal, pero localmente es muy distinto:
 - Ventaja: el CO₂ se separa casi sin costes porque del RC sale una mezcla de CO₂ y H₂O que al enfriarla condensa el H₂O y queda el CO₂ casi puro.
 - Inconveniente: se necesitan portadores sólidos de oxígeno, que hay que separar de los gases de salida (e.g. con ciclones) y recircularlos, sin que se vayan deteriorando con el tiempo de uso. En lugar de un metal como el Fe o el Ni, puede usarse un mineral como el yeso anhidro (e.g. $\text{CH}_4 + \text{CaSO}_4 = \text{CaS} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).



MOTORES TÉRMICOS

Un motor térmico es una máquina que produce trabajo a partir del calor, como la máquina de vapor, que fue el motor de la Revolución Industrial. No todos los motores son motores térmicos (por ejemplo, ruedas hidráulicas y molinos de viento), pero los motores térmicos proporcionan cerca del 90% de la potencia motriz generada en el mundo (un promedio de $2 \cdot 10^{12}$ W en el año 2000, casi mitad y mitad para la electricidad y el transporte), el otro 10% es proporcionado por centrales hidroeléctricas y, en menor medida, eólicas y fotovoltaicas. Casi el 60% de todo el consumo energético mundial se dedica a hacer funcionar los motores térmicos, y el resto a la calefacción industrial y doméstica.

Los motores no cambiaron demasiado desde los molinos de agua y los molinos de viento del Neolítico hasta el desarrollo del primer tipo de motor térmico, la máquina de vapor, en el siglo XVIII. Desde entonces, los motores térmicos han producido un gran cambio en la sociedad, especialmente en lo que respecta a la movilidad personal y el transporte de mercancías.

Aquí solo tratamos los fundamentos termodinámicos del motor térmico (*Heat Engine*), i.e. los **ciclos**. Nada de sistemas de motor: apoyos, materiales, estructura y protección, tuberías (aire, fuel, aceite, refrigeración, CO₂), cables (power&data), cojinetes, bombas, filtros, juntas, válvulas, HX, ni sistemas de control (ECU=*engine control unit*).

Asumiremos ciclos con un fluido como sustancia de trabajo. Los [motores térmicos de estado sólido](#) utilizan electrones o fotones como 'fluido' de trabajo y generan directamente electricidad. Prácticamente todos los dispositivos de estado sólido disponibles comercialmente son generadores termoeléctricos, con $\eta \approx 5\%$.

El motor térmico toma calor para dar trabajo en la expansión del fluido de trabajo, luego hay que comprimir primero. La mayoría de los motores térmicos no son estrictamente térmicos sino termoquímicos, i.e. de combustión interna, pero se asimilan a térmicos. Los motores cohete se consideran aparte, pero son también motores térmicos (de combustión interna o no). Un [arma de fuego](#) es similar a un cohete.

- No arrancan solos (hay que comprimir primero), pero son muy potentes; e.g. [model engine](#) ($>0.1 \text{ cm}^3$, $>100 \text{ W}$, se usa mucho el metanol+oil como fuel, con ignición por alambre catalítico).
- Ciclo básico: compresión, toma de calor, expansión, y cesión de calor para cerrar el ciclo (1-2-3-4-1, aunque en aerorreactores siempre se añaden la toma y el difusor de entrada y la T_{t3} (TIT) pasa a ser la T_{t4} . Modelo de aire estándar: $c_p=1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ y $\gamma=1.40$ (aunque a 1300 K es $c_p=1200 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ y $\gamma=1.32$).

Ciclo de masa de control (MC):

$$\Delta E = W + Q \rightarrow W_{\text{gen}} = \int p dV - E_{\text{mdf}} > 0. \Delta V \uparrow \Rightarrow \text{compresible. } \Delta U = \int T dS - \int p dV \rightarrow W_{\text{gen}} = \int T dS - E_{\text{mdf}} > 0$$

Ciclo de volumen de control en régimen estacionario (VCRE):

$$\Delta h_t = w + q \rightarrow w_{\text{gen}} = - \int v dp - e_{\text{mdf}} > 0, w_{\text{gen}} = \int T ds - e_{\text{mdf}} > 0.$$

Definición de rendimientos:

- Rendimiento motor = $W_{\text{motor}} / (m_f \text{PCI})$. En motor a reacción, $W_{\text{motor}} = \frac{1}{2} m_a (v_s^2 - v_v^2)$.
- Rendimiento propulsor = $W_{\text{prop}} / W_{\text{motor}} = F v_v / W_{\text{motor}}$, siendo el empuje (tobera adaptada) $F = m_a (v_s - v_v)$.
- En cogeneración convendría usar $\eta = (W + Q) \eta_{\text{Carnot}} / (m_f \text{PCI})$ y no $\eta = (W + Q) / (m_f \text{PCI})$ como suele usarse.

Tipos de ciclos según el fluido de trabajo:

- De gas: Carnot s-T-s-T, Otto s-V-s-V, Diesel s-p-s-V, Brayton s-p-s-p, Atkinson s-V-s-p, Stirling T-V-T-V, Ericson T-p-T-p, Lenoir s-p-V. En el espacio se espera usar motor Stirling con RTU en vez de RTG.
- De vapour (gas condensable): Carnot, Rankine (steam=SRC, organic=ORC), Kalina (mezcla de vapores).

Ciclo de Carnot

Con su obra maestra y única (1824) "*Réflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres a développer cette puissance*", Nicolas Leonard Sadi Carnot fue el primero en proporcionar un modelo termodinámico de una máquina térmica, haciendo abstracción de la única máquina térmica disponible, la máquina

de vapor, para señalar los fundamentos: la idea de un fluido de trabajo genérico, que realiza un proceso cíclico genérico, interactuando con depósitos de calor genéricos. Carnot concluyó que todos los motores térmicos estaban limitados en su eficiencia de conversión de energía por las temperaturas de operación, y que la eficiencia máxima se obtiene cuando se supone que el fluido de trabajo sigue cuatro procesos ideales (Fig. 1):

- Una compresión isoentrópica (1 a 2), para cambiar la temperatura sin transferencia de calor.
- Una entrada de calor isotérmica (2 a 3), desde la fuente caliente, a la temperatura de la fuente caliente.
- Una expansión isoentrópica (3 a 4), para cambiar la temperatura sin transferencia de calor.
- Un rechazo de calor isotérmico a la fuente fría (generalmente el ambiente), a la temperatura de la fuente fría.

Carnot llegó a esa conclusión mediante un conjunto de deducciones racionales, a saber: 'cualquier motor con fricción tendría menos eficiencia que uno sin fricción', 'entre todos los motores que intercambian calor a diferentes temperaturas, el que tiene la mayor eficiencia solo intercambia calor a las dos temperaturas extremas (la más caliente y la más fría)', y 'todos los motores reversibles que trabajan con el mismo par de temperaturas extremas tienen la misma eficiencia'.

El rendimiento se deduce estableciendo la conservación de energía global, $\Delta E_{univ} = Q_{hot} - W - Q_{cold} = 0$, y el balance de entropía global, $\Delta S_{univ} = -Q_{hot}/T_{hot} + Q_{cold}/T_{cold} \geq 0$, siendo este último igual a cero en el caso ideal de un Ciclo de Carnot, lo que conduce a $\eta_{Carnot} = 1 - T_{cold}/T_{hot}$, a partir de la definición $\eta = W_{net}/Q_{pos}$.

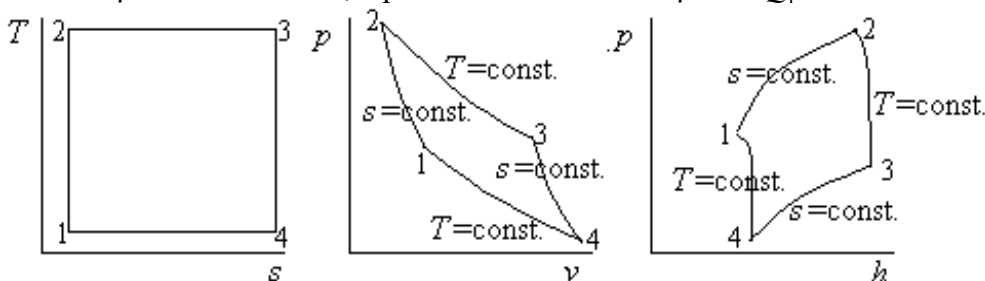


Fig. 1. El ciclo de Carnot en diferentes diagramas ($T-s$, $p-v$, $p-h$).

El ciclo de Carnot, y cualquier otro ciclo de potencia concebible, debe ejecutarse en el sentido de las agujas del reloj en los diagramas termodinámicos $T-s$ y $p-V$, ya que la máquina térmica recibe calor neto, que en un proceso reversible es $Q_{net} = \int T ds$ (recordar la interpretación de integrales por áreas), y entrega trabajo neto, que en un proceso reversible es $W_{net} = \int p dV$; observe que en un ciclo $\int dU = \int T ds - \int p dV = 0$.

El ciclo de Carnot no es práctico, no solo debido a las inevitables pérdidas por fricción (que podrían minimizarse con la lubricación adecuada), sino debido a la transferencia de calor con un salto de temperatura insignificante, que haría que la tasa de transferencia de calor, \dot{Q} , fuese infinitesimalmente pequeña ($\dot{Q} = KA\Delta T$). Sin embargo, la transferencia de calor pueden aumentarse mucho si el gas se mueve a través de un medio poroso (regenerador) que sirve como fuente de calor intermedia (i.e. cuando $A \rightarrow \infty$), como en el ciclo [Stirling](#) y otros.

C02-NOV-25. CICLOS DE POTENCIA DE GAS. VARIANTES

Fluido de trabajo. Dentro de un motor térmico, un fluido de trabajo evoluciona tomando calor de una fuente caliente, evacuando parte de ese calor a una fuente fría (suele ser el ambiente), y produciendo algún trabajo.

- El trabajo suele ser de empuje sobre un elemento móvil, como un émbolo (e.g. motor Diesel), unos álabes (e.g. turbina de gas), o un rotor (e.g. motor [Wankel](#)). El motor cohete es como un émbolo que se mueve respecto al gas que sale. El término '[motor de combustión interna](#)' (MCI o ICE) suele restringirse a los motores de émbolo (o alternativos), aunque se suelen incluir también los rotatorios de combustión intermitente (Wankel), dejando aparte los rotodinámicos (de combustión continua), que se denominan '[turbinas de gas](#)' (GT), y los [motores cohete](#).
- Nótese que lo normal es que la fuente caliente esté a $T > T_{amb}$ y el sumidero sea la T_{amb} , porque es más fácil generar calor que generar frío, pero también podría ser la temperatura alta la del ambiente, si dispusiéramos de un foco frío (e.g. un gran depósito de LNG en las plantas de regasificación).

Los gases son las mejores sustancias de trabajo debido a su facilidad para intercambiar energía térmica a mecánica por compresión o expansión, mientras que los líquidos y los sólidos tienen poca compresibilidad. Llamamos "**ciclos de gas**" a aquellos en los que la sustancia activa permanece todo el tiempo en la fase gaseosa, y ciclos de vapor a aquellos en los que el gas se condensa en líquido en alguna parte del ciclo (y luego vuelve a vaporizarse). Aunque cualquier ciclo se puede utilizar en principio como motor térmico o como frigorífico y bomba de calor simplemente invirtiendo el sentido del proceso, en la práctica hay una gran diferencia y el estudio se divide entre ciclos de potencia y ciclos de refrigeración.

Se han propuesto muchos ciclos de gas, y varios se utilizan actualmente para modelizar motores térmicos reales (prácticamente todos de combustión interna): el ciclo Otto (se aproxima al motor de gasolina), el ciclo Diesel (se aproxima al motor de diésel), aunque el ciclo mixto (un híbrido de ambos ciclos), es mejor para ambos motores; y el ciclo Brayton (aproxima muy bien el motor de turbina de gas). Aunque otros ciclos de gas son el ciclo Stirling, el ciclo Ericson, el ciclo Atkinson, y el ciclo Lenoir, además del de Carnot.

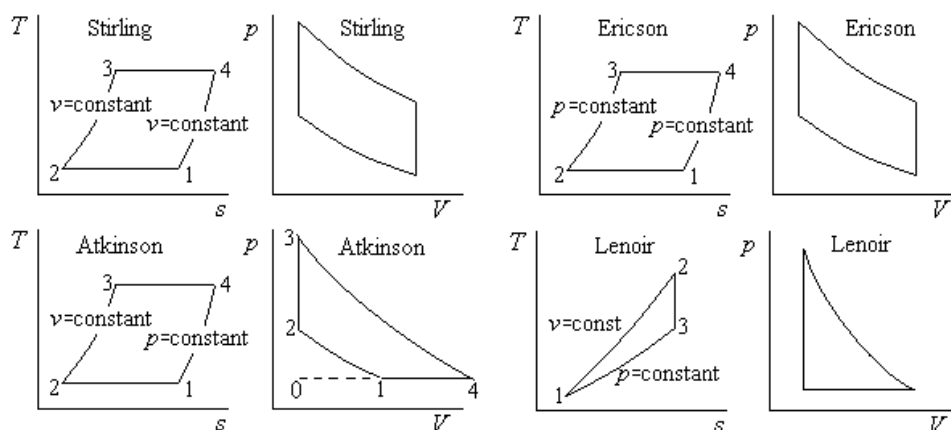


Fig. 1. Otros ciclos de gas: ciclos ideales de Stirling, Ericson, Atkinson y Lenoir.

Restringimos el análisis al modelo llamado 'ciclo de aire estándar', que asume aire con propiedades independientes de la temperatura como fluido de trabajo, despreciando los efectos de la adición de combustible (la relación de masa de aire a combustible es cercana a 15:1 en los motores Otto, casi 30:1 en motores Diesel y casi 40:1 en motores Brayton), y en lugar de la combustión interna, consideramos una adición de calor equivalente.

Ciclo Otto

El alemán Nicolaus Otto construyó en 1876 el primer motor de combustión interna de gran difusión (el belga Étienne Lenoir había fabricado otros hacia 1860, y décadas antes ya había otros diseños de motores de gas).

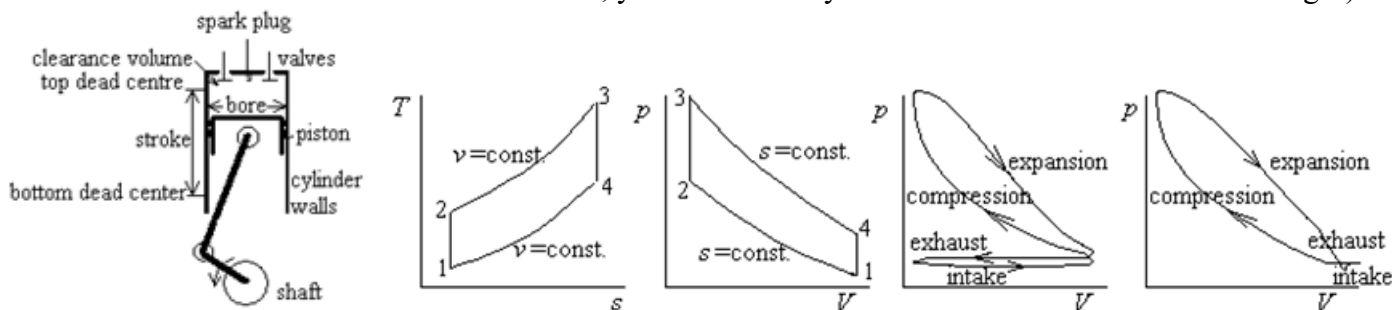


Fig. 2. Esquema de un motor alternativo de 4 tiempos y encendido provocado por chispa (entra mezcla fuel+aire). Diagramas $T-s$ y $p-V$ del ciclo Otto ideal, y diagramas $p-V$ reales de un motor de 4 tiempos y uno de 2 tiempos. En los motores de encendido por compresión, en vez de bujía estaría el inyector de fuel, y entra solo aire.

Los principales parámetros de los ciclos Otto ideales y reales son:

- Tamaño, medido por el volumen de desplazamiento $V_d = V_1 - V_2$ (i.e. el volumen barrido por el pistón). Es generalmente menor 0,5 litros por cilindro, para evitar el autoencendido. El desplazamiento total o cilindrada es el unitario multiplicado por el número de cilindros, N .

- Velocidad, más precisamente la velocidad del cigüeñal, n , con un rango de funcionamiento típico $n=1000..7000$ rpm ($n=20..120$ Hz) para motores de cuatro tiempos. Los motores de motocicleta de dos tiempos funcionan más rápido ($n_{\text{máx}}=13\ 000$ rpm), siendo los más rápidos los de aeromodelismo ($n_{\text{máx}}=20\ 000$ rpm, de 2 tiempos, $V_d=1\text{ cm}^3$, 200 W, que utilizan metanol o éter con un 5 ..15 % de aceite para lubricación y anticorrosión).
- Relación de compresión, $r=V_1/V_2$, con un rango típico de $r=8..11$ (hasta 14 en motores de inyección directa), limitado por el problema de detonación o autoencendido.
- Presión media efectiva, p_{me} , definida como el trabajo unitario dividido por el desplazamiento, $p_{\text{me}} \equiv \dot{W}n_{\text{rpc}} / (NV_d)$, siendo n_{rpc} el número de revoluciones por ciclo ($n_{\text{rpc}}=1$ en dos tiempos, y $n_{\text{rpc}}=2$ en cuatro tiempos). El rango típico de $p_{\text{me}}=0,2..1,5$ MPa (el valor de carga completa puede variar desde $p_{\text{me}}=1,2$ MPa en motores de motocicletas de dos tiempos, hasta $p_{\text{me}}=1,7$ MPa en los motores turboalimentados más grandes). La presión máxima puede tener un rango típico de 4..10 MPa. Los mapas de rendimiento de los motores alternativos generalmente se presentan en un diagrama $p_{\text{me}}-n$, es decir, presión media eficaz frente a la velocidad del motor.

Con el modelo de aire estándar (aire frío como fluido de trabajo, con propiedades constantes), los intercambios de energía para la masa de control atrapada, m , son $W_{12}/m=c_v(T_2-T_1)$, $Q_{12}=0$, $W_{23}=0$, $Q_{23}/m=c_v(T_3-T_2)$, $W_{34}/m=c_v(T_4-T_3)$, $Q_{34}=0$, $W_{41}=0$, $Q_{41}/m=c_v(T_1-T_4)$, y los rendimientos energético y exergético son:

$$\eta_{e,\text{Otto}} = \frac{W_{34} - W_{12}}{Q_{23}} = \frac{(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}, \quad \eta_x = \frac{W}{W_{\text{max}}} = 1 - \frac{1 - \frac{T_1}{T_2}}{1 - \frac{T_1}{T_3}}$$

Los motores alternativos reales (Otto y Diesel) son motores de combustión interna que deben renovar la carga de aire y combustible, y evacuar los productos, en cada ciclo. Los de tipo Otto queman una mezcla, preparada antes de entrar en el cilindro (con inyección de un líquido muy volátil como la gasolina, o un fuel gaseoso). La ignición de la mezcla reactiva homogénea es provocada en un cierto punto (controlado cinemáticamente o electrónicamente) con una chispa (o varias). Hoy en día, la adición de combustible se controla electrónicamente mediante inyección, ya sea en el conducto de entrada de cada cilindro, o directamente dentro del cilindro, como en un motor Diesel típico (pero con una presión de inyección mucho más baja, mucho menor de 10 MPa); antiguamente (de 1900 a 1980), el sistema común de adición de combustible era el carburador, basado en la succión venturi desde una pequeña cámara de combustible regulada por flotador. También se utilizan combustibles gaseosos, como gas de carbón, gas licuado de petróleo (GLP), y gas natural, en lugar de gasolina, así como otros combustibles líquidos como metanol, etanol y éteres, generalmente agregados a la gasolina hasta en un 20%. Con el advenimiento de la inyección directa en el cilindro con control electrónico, la estratificación de la mezcla se ha hecho posible, disminuyendo considerablemente las emisiones y el riesgo de detonación en cargas parciales (ya lo sugirió el propio Otto en el siglo XIX, pero era inviable en ese momento). La idea es comenzar con una dosificación pobre y terminar con una mezcla estequiométrica cerca de la bujía en el momento del encendido, controlando la potencia del motor mediante la inyección de combustible como en los Diesel, en lugar de estrangulando el flujo de aire como en los motores Otto tradicionales de mezcla homogénea.

Una de las ventajas clave de los motores alternativos de combustión interna, tanto del tipo Otto como Diesel, es que se pueden utilizar materiales baratos en su construcción (e.g. hierro fundido, en vez caras aleaciones de níquel necesarias en las turbinas de gas), porque las temperaturas máximas (hasta 3000 K) sólo se realizan dentro de los gases en combustión y por cortos tiempos, con una temperatura media durante todo el ciclo de unos 700 K, que sería el nivel de temperatura casi constante en la pared (debido a su mayor inercia térmica), incluso sin enfriamiento, aunque se refrigera la pared del motor para bajar esta temperatura "adiabática" hasta unos 600 K y evitar la descomposición térmica del aceite lubricante.

Ciclo Diesel

El ciclo Diesel es una primera aproximación (el ciclo mixto Otto-Diesel aproxima mucho mejor) para modelar el funcionamiento de los motores de encendido por compresión, el primero construido por Rudolf Diesel en 1893,

y que es el utilizado en casi todos los barcos (el primero en 1903), en casi todos los camiones (el primero en 1923), en muchas locomotoras (la primera en la década de 1940), y en muchos automóviles (el primero en 1936, aunque tardó décadas en ganar mercado), en muchos generadores eléctricos medianos y grandes y sistemas de cogeneración, e incluso algunos aviones pequeños. Todavía hoy es el motor de referencia de 0,1 MW a 50 MW, debido al combustible utilizado (más barato y seguro que la gasolina) y su mayor eficiencia. En Europa a principios de s. XXI llegó a ser el motor más usado en automóviles, pero la contaminación por emisión de partículas finas ([DPM](#)) se ha visto que es muy perjudicial para la salud en las ciudades, y el cambio hacia la propulsión eléctrica de automóviles es inevitable.

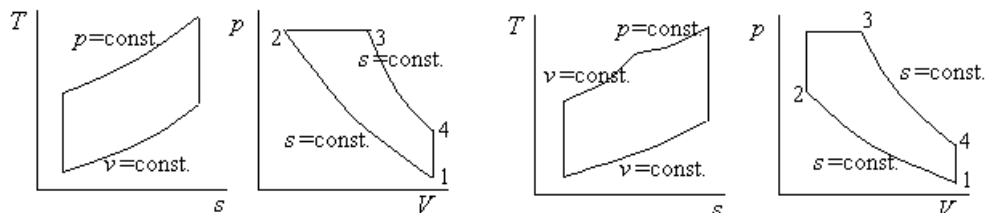


Fig. 3. Diagramas T - s y p - V del ciclo Diesel ideal, y del ciclo mixto o dual.

De manera similar al ciclo Otto, los principales parámetros de los ciclos Diesel ideales y reales son también el tamaño, relación de compresión y de corte, y velocidad del motor. El tamaño se mide por el volumen de desplazamiento, que en cada cilindro ha de ser $>0,2$ L para que el fuel no empape las paredes (puede llegar a más de 1 m^3 en los grandes motores marinos). La relación de compresión, $r=V_1/V_2$, tiene un rango típico de $r=16..22$, limitado solo por la resistencia mecánica. La presión máxima está en el rango de 3 MPa a 20 MPa, la presión efectiva media en el rango $p_{me}=1..2$ MPa. La presión de inyección del combustible (líquido) es altísima, hasta $p_{inj}=200$ MPa, para favorecer la atomización. La velocidad de giro tiene un rango típico de 100..6000 rpm. El rendimiento energético se puede expresar como:

$$\eta_{e,Diesel} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)}, \text{ y para el ciclo mixto o dual: } \eta_{e,dual} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{r_p r_c^\gamma - 1}{\gamma r_p (r_c - 1) + r_p - 1}$$

La ignición por compresión con carga homogénea ([HCCI](#)) es una combinación del Otto (HCSI) y el Diesel (SCCI); tiene la eficiencia del Diesel y la limpieza del Otto.

[P-17.37. Example 1. Comparison among different power cycles \(reciprocating\).](#)

Ciclo Brayton

El ciclo Brayton, que lleva el nombre del ingeniero estadounidense George Brayton (que construyó un motor alternativo de dos tiempos en 1876 y cámaras de combustión avanzadas a presión constante), es un buen modelo para el funcionamiento de un motor de turbina de gas, GT (probado por primera vez con éxito por F. Whittle en 1937, y aplicado por primera vez por Heinkel Aircraft Company en 1939), hoy en día utilizado por prácticamente todos los aviones excepto los más pequeños, por muchos barcos rápidos, y cada vez más utilizado para la generación de energía estacionaria, particularmente en cogeneración.

En el ciclo Brayton ideal de aire estándar, el fluido de trabajo es solo aire, que se supone que sigue cuatro procesos (figura 17.6): compresión isentrópica, entrada de calor a presión constante de la fuente caliente, expansión isentrópica y calor a presión constante. rechazo al medio ambiente. A diferencia de los motores alternativos, la turbina de gas es un dispositivo rotatorio que trabaja en un estado estacionario nominal (apenas puede funcionar con cargas parciales); El encendido por bujía se utiliza para iniciar la combustión, ya que la temperatura de salida del compresor de aire no es lo suficientemente alta como para inflamar el combustible inyectado (el compresor ya proporciona el flujo de aire correcto, ya sea impulsado por una unidad de potencia auxiliar o, en la forma moderna centrales eléctricas, mediante alimentación inversa del alternador para que funcione como motor eléctrico).

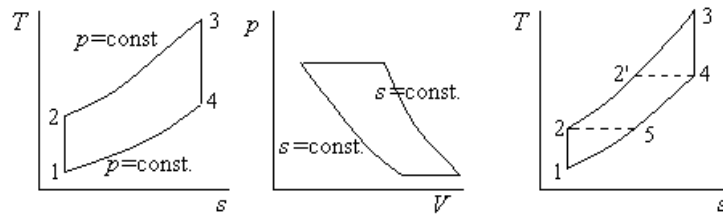


Fig. 4. Ciclo Brayton ideal en los diagramas T - s y p - V . Ciclo Brayton regenerativo.

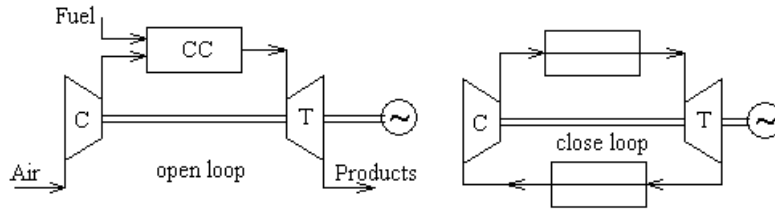


Fig. 5. Componentes de una turbina de gas de ciclo abierto, y de ciclo cerrado.

Los principales parámetros de los ciclos Brayton ideales y reales son la temperatura de entrada de la turbina, T_3 (*turbine inlet temperature*, TIT; en aerorreactores T_{t4}), la relación de presiones de compresión, $\pi = p_2/p_1$ (*overall pressure ratio*, OPR=fan+LPC+HPC), las eficiencias isoentrópicas del compresor y de la turbina, y el tamaño, medido por el caudal másico de aire. Los rendimientos energético y exergético del ciclo Brayton ideal (eficiencias del compresor y la turbina del 100%) se pueden expresar como:

$$\eta_{e,Brayton} = \frac{W_{net}}{Q_{pos}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad \text{and} \quad \eta_{x,Brayton} = \frac{W}{W_{max}} = 1 - \frac{1 - \frac{T_1}{T_2}}{1 - \frac{T_1}{T_3}}$$

Las eficiencias reales del motor de TG son comparativamente bajas, del 25% al 40% (era solo del 15% cuando comenzaron, en la década de 1950), pero en combinación con un ciclo de vapor (ciclo combinado) pueden alcanzar casi un $\eta=60\%$ del LHV. A diferencia de las máquinas alternativas y las de vapor, la turbina de gas solo puede funcionar con componentes muy eficientes, ya que si las eficiencias del compresor y la turbina caen por debajo del 80% no proporciona potencia neta (las turbinas de gas modernas pueden tener eficiencias del compresor del 80% al 88%). y eficiencias de turbinas de 88% a 90%).

$$\text{Rendimiento isoentrópico: } \eta_C \equiv \frac{w_s}{w} = \frac{h_{2'} - h_{1_i}}{h_{2_i} - h_{1_i}} = \frac{\left(\frac{p_{2_i}}{p_{1_i}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\frac{T_{2_i}}{T_{1_i}} - 1}, \quad \eta_T \equiv \frac{w}{w_s} = \frac{h_{1_i} - h_{2_i}}{h_{1_i} - h_{2_i}^{PGM}} = \frac{1 - \frac{T_{2_i}}{T_{1_i}}}{1 - \left(\frac{p_{2_i}}{p_{1_i}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

En el ciclo de aire estándar se toman las propiedades en frío, a 300 K: $c_p=1000 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ y $\gamma=1.40$; pero en la turbina los gases están muy calientes, a unos 1300 K, y $c_p=1200 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ y $\gamma=1.32$.

Los dos parámetros básicos de la turbina de gas son la temperatura de entrada de la turbina (TIT) y la relación de presiones (OPR), que conviene que sean grandes, pero están limitadas por la resistencia de los materiales. La temperatura de entrada de la turbina ha aumentado casi linealmente de 1100 K en la década de 1950 a 1900 K en las modernas turbinas de gas de aviones con álabes refrigerados. La relación de presión también ha aumentado casi linealmente de 10:1 en la década de 1950 a 40:1 en las turbinas de gas de los aviones modernos. Es fácil comprobar que para temperaturas extremas fijas (ambiente, T_1 , y entrada a la turbina, T_3) existe una relación de presiones, π , que maximiza el trabajo por unidad de caudal másico, minimizando el tamaño del motor para una potencia dada, siendo este valor óptimo:

$$\pi|_{w_{max}} = \left(\eta_C \eta_T \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}}$$

pero se prefiere trabajar con relaciones mucho mayores para aumentar el rendimiento; e.g. si fijamos las temperaturas extremas en $T_1=288\text{ K}$ y $T_3=1700\text{ K}$, el rendimiento máximo se obtendría con $\pi=500$, inalcanzable en la práctica e indeseable también, como todos los rendimientos ideales, incluido el de Carnot, que exigirían procesos lentísimos. La relación de máximo trabajo unitario, w , sería $\pi=22$. Es interesante el límite $\pi \rightarrow 1$, pues, aunque el ciclo ideal no daría potencia, las variantes de ciclo regenerativo, ciclo con cogeneración, y ciclo combinado, son todas muy interesantes.

$$\eta_{e,Brayton} = \frac{W_{net}}{Q_{pos}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}, \quad \pi|_{w_{max}} = \left(\eta_c \eta_T \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}} \quad \left. \begin{array}{l} T_1 = 288\text{ K} \\ T_3 = 1700\text{ K} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \pi|_{\eta_{max}} = 500 \text{ but with } w_{net} = 0 \\ \pi|_{w_{max}} = \sqrt{T_3/T_1}^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 22 \quad (\pi_{RR} = 40) \end{array} \right.$$

If $\pi \rightarrow 1$ $\left\{ \begin{array}{l} \eta \rightarrow 0 \\ w \rightarrow 0 \end{array} \right.$ but $\left\{ \begin{array}{l} \text{Regenerator} \\ \text{Cogeneration} \\ \text{Combined cycle} \end{array} \right.$

Las mejores turbinas de aviación alcanzan $TIT=1950\text{ K}$ ($1700\text{ }^\circ\text{C}$), usando película de aire frío y recubrimiento refractarios (se usa un 2.4% de aire de salida del compresor a $T_{2,aire} \approx 950\text{ K}$ ya que $T_{melting,blade} = 1300\text{ K}$. Durante el despegue, [agregando vapor](#) antes de la cámara de combustión ($y_{vapor} < 0,2$; calentando agua con aire comprimido caliente de $T_{2,aire} \approx 800\text{ K} > T_{cr,w} = 647\text{ K}$, no con el escape de baja densidad) se reducen TIT, SFC, y NO_x . Agregar el agua antes del compresor de alta es más simple (evita el calentamiento) pero puede dañar los álabes. Con $y_{vapor}=0.2$, la R crece de 287 a 322 J/(kg·K), y la γ en caliente disminuye de 1.35 a 1.32.

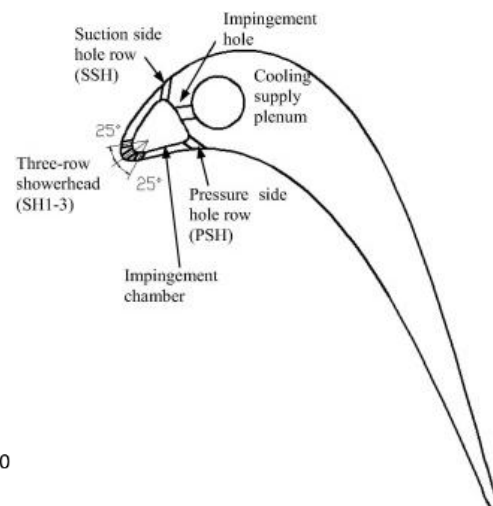
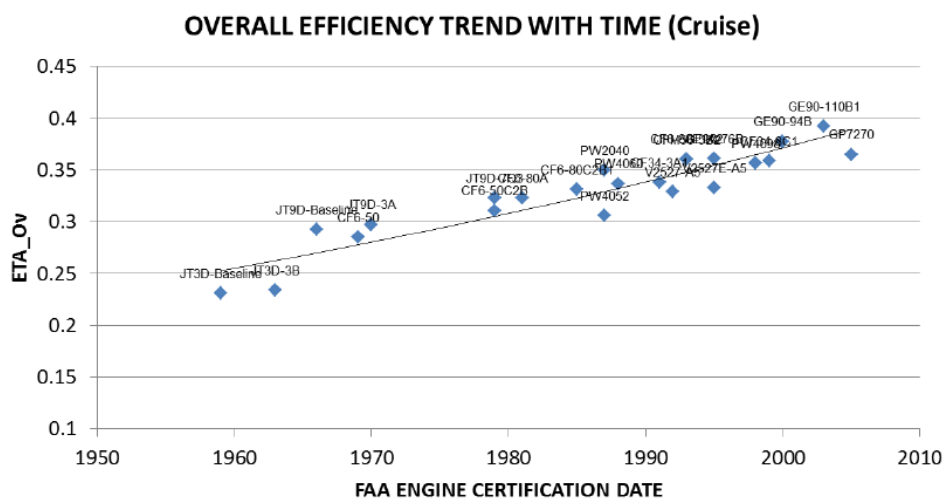


Fig. 6. Evolución de la TIT.

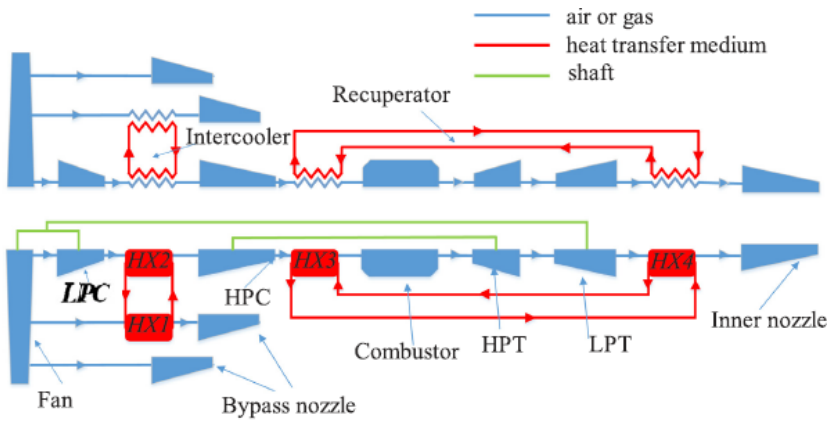


Fig. 1. Operation principle and structure of an intercooled recuperated turbofan engine.

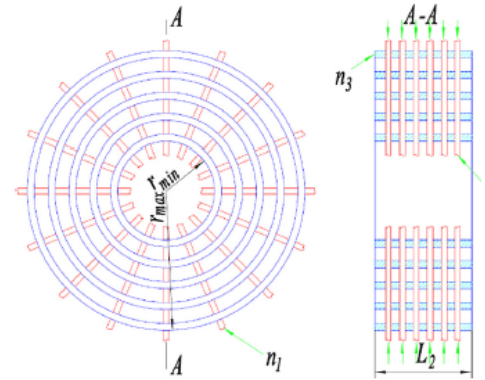


Fig. 3. Structure of the proposed fin tube heat exchangers.

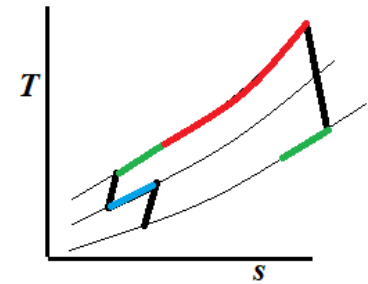
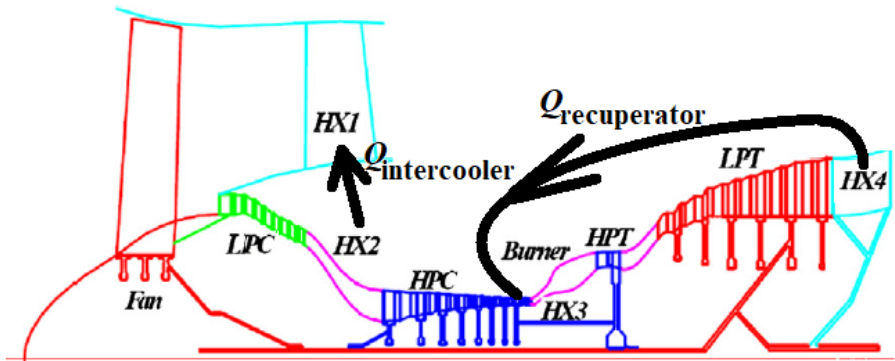


Fig. 8. Flow path of intercooled recuperated turbofan engine.

Fig. 7. Recuperación de calor en turbofanés (mejora un 10 % el TSFC). [2019-Xu](#).

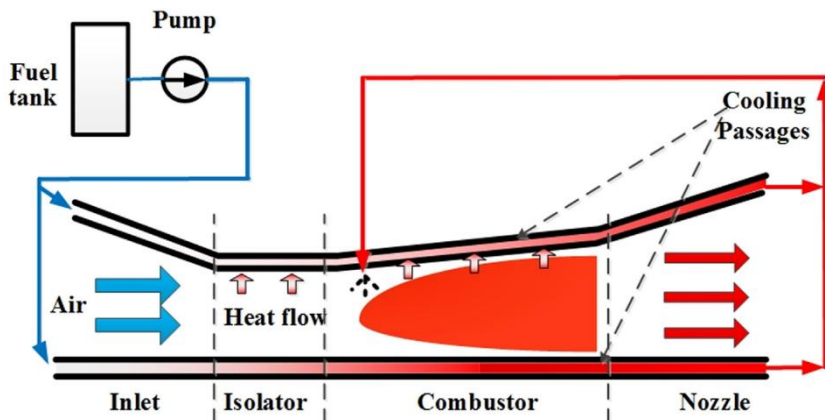


Fig. 1. Schematic diagram of conventional regenerative cooling system.

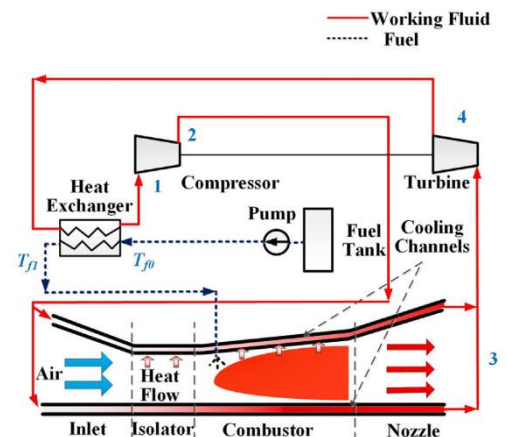


Fig. 8. Propuesta de ciclo Brayton cerrado para la refrigeración de un scramjet. [2020-Miao](#).

Los motores de combustión también se utilizan como [amplificadores de autonomía](#) (fuentes de potencia auxiliar, APU) para vehículos eléctricos, normalmente solo para recargar la batería en trayectos largos fuera de la ciudad (usan pequeños motores de gasolina o micro turbinas de gas, que tienen buen rendimiento porque solo operan a carga nominal (no usan caja de cambios). Incluso pueden ser de quita y pon, i.e. que solo lo cargues si vas a hacer un largo viaje, y lo guardes en casa si vas por ciudad. Una microturbina de apenas 15 kg [quemando diésel](#) puede dar 10 kW (pero cuesta unos 4000 € en 2020; un ICE de 10 kW solo cuesta 300 €, pero pesa unos 30 kg y hace más ruido).

C03-NOV-30. CICLOS DE POTENCIA DE VAPOR. VARIANTES

La fuerza motriz del vapor era conocida de antaño (e.g. [colípila](#), cuenco de vientos, de Herón de Alejandría, del siglo I). pero hasta mediados del siglo XVIII no se desarrolló una máquina práctica. Aunque se atribuye a Thomas Newcomen la invención de la [máquina de vapor](#) en 1712 para impulsar las bombas de achique del agua subterránea en los pozos de las minas, no fue hasta que en 1775 James Watt introdujo el condensador separado, y en 1804 Richard Trevithick desarrolló la máquina de alta presión (antes eran de vacío), cuando la máquina de vapor alcanzó un rendimiento significativo y pudo usarse en vehículos. La primera patente relacionada con la máquina de vapor es de [Jerónimo de Ayanz y Beaumont](#) en 1606, ministro de hacienda de Felipe II.

Aunque el elemento productor de trabajo (el expansor) fue inicialmente un dispositivo cilindro-émbolo de movimiento alternativo, en 1882 Gustav de Laval introdujo la turbina de vapor, que sustituyó los elementos de desplazamiento alternativos por los rotatorios (rotodinámicos), y la máquina de vapor pasó a denominarse [turbina de vapor](#) (TV o ST).

Ciclo Rankine

El vapor de agua es el fluido de trabajo de la mayoría de las grandes plantas generadoras de electricidad (centrales térmicas de carbón y nucleares), y de algunos motores de grandes barcos. El vapor evoluciona según el ciclo Rankine, llamado así por el inventor escocés William Rankine, que en 1859 escribió el primer libro titulado Termodinámica. El ciclo Rankine fue el único ciclo de potencia de vapor en uso práctico hasta que en 1984 Alexander [Kalina](#) patentó en Estados Unidos el ciclo que lleva su nombre y que usa una mezcla en vez de una pura.

La fuente de calor de la caldera de vapor suele ser los productos de combustión de un combustible (principalmente carbón) con aire (en este caso se trata de un [motor de combustión externa](#) al fluido de trabajo), pero la fuente de calor también puede ser el refrigerante primario de un reactor nuclear, un [colector solar](#), o un intercambiador de calor con otro fluido de trabajo (e.g. ciclos combinados, aprovechamientos geotérmicos...). El disipador de calor en el condensador del vapor suele ser un circuito de agua, abierto como en un río o en la costa, o cerrado como en una torre de enfriamiento evaporativo.

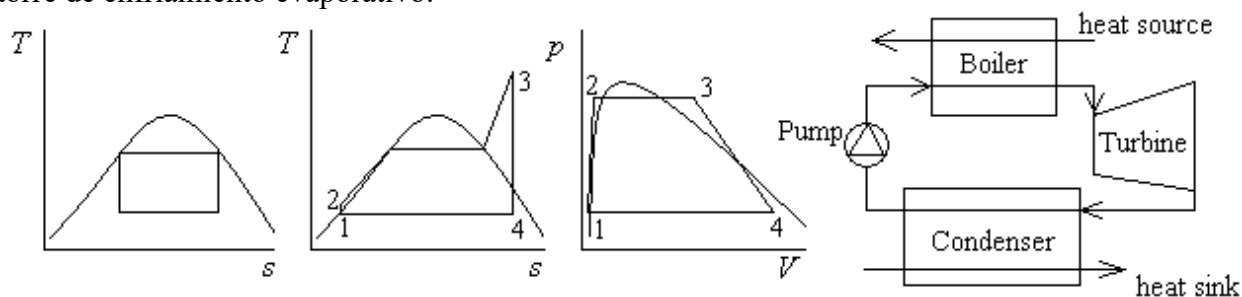


Fig. 1. Ciclo de Carnot dentro de la región bifásica de una sustancia pura, ciclo básico de Rankine en los diagramas T - s y p - V , y esquema de una planta de vapor.

Los cuatro procesos en un ciclo Rankine simple son (Fig. 1): compresión isoentrópica del líquido de 1 a 2, calentamiento isobárico del líquido con ebullición y sobrecalentamiento del vapor (de 2 a 3), expansión isoentrópica de 3 a 4, y evacuación de calor isobárico hasta la completa condensación del vapor. El ciclo de Rankine es menos eficiente que el ciclo de Carnot, pero es más práctico porque la compresión es en estado líquido, y no en la región bifásica, y solo requiere aportar un pequeño trabajo, y la expansión es principalmente en la fase gaseosa (las gotas de alta velocidad erosionan los álabes de la turbina).

Aunque el principal fluido de trabajo es el vapor de agua, el agua no es la sustancia de trabajo ideal porque cambia de fase a temperaturas relativamente bajas (por debajo de su punto crítico, $T_{cr}=647\text{ K}=374\text{ °C}$), generando mucha entropía en la transferencia de calor de fuentes de calor de altas temperaturas: 1000 K en reactores nucleares, y hasta 2000 K en plantas de combustión convencionales. Sin embargo, el agua es prácticamente la única sustancia de trabajo utilizada, debido a sus buenas propiedades térmicas y disponibilidad, aunque ha de ser agua muy pura (unas 10 ppm en masa de sólidos disueltos y sin gases disueltos) para evitar corrosiones y precipitaciones.

Conviene hacer notar que la línea de vapor saturado (el límite por la derecha de la región bifásica), que para el agua en el diagrama T - s tiene la forma monótona decreciente que se muestra en la Fig. 1, para otras sustancias de mayor masa molar, puede ser más vertical y tener pendiente negativa a baja temperatura, evitándose el problema del vapor húmedo en la turbina.

La temperatura máxima en una central de vapor está limitada por restricciones metalúrgicas a menos de 900 K (unos 600 °C), y la presión máxima depende de las variaciones del ciclo Rankine simple utilizado, con valores típicos de 10 MPa (los ciclos Rankine supercríticos superan los 22 MPa de la p_{cr} del agua). Para un ciclo Rankine simple con escape de turbina por encima de la línea de saturación de vapor, la eficiencia energética, con el modelo de sustancia perfecto, es:

$$\eta_{e,Rankine} = \frac{W_{net}}{Q_{pos}} = \frac{W_T - W_B}{Q_{caldera}} \approx \frac{h_3 - h_4^{no\ sat}}{h_3 - h_2} = \frac{c_p(T_3 - T_4)}{h_{lv1} + c_p(T_3 - T_2)}$$

donde se desprecia el trabajo para bombear el líquido, $c_p=2$ kJ/(kg·K) es una capacidad térmica isobárica promedio para el vapor, y $h_{lv1}=2400$ kJ/kg es la entalpía de cambio de fase a T_1 (unos pocos grados por encima de la máxima temperatura de enfriamiento). Sin embargo, en la mayoría de los casos, el escape de la turbina está en la región bifásica (estado 4 en la Fig. 1), con fracciones máscas de vapor de hasta $x_4=0.9$, en cuyo caso, h_4 debe calcularse usando la regla de la palanca para mezclas líquido/vapor:

$$h_4=(1-x_4)h_{4L}+ x_4h_{4V}$$

Recordemos que con el modelo de sustancia perfecta y tomando como referencia $h=s=0$ para el estado líquido en el punto triple (PT), $h_{4L}=c_L(T-T_{PT})$, y $h_{4V}=c_L(T_b-T_{PT})+h_{LVb}+c_{pv}(T-T_b)$, y análogamente $s_4=(1-x_4)s_{4L}+x_4s_{4V}$, con $s_{4L}=c_L\ln(T/T_{PT})$, y $s_{4V}=c_L\ln(T_b/T_{PT})+h_{LVb}/T_b+c_{pv}\ln(T/T_b)-R\ln(p/p_0)$.

[P-17.1. Análisis energético y exergético de un ciclo Rankine.](#)

Las principales variantes del ciclo Rankine simple son el recalentamiento (una expansión escalonada) y la regeneración (la extracción de un poco de vapor de la turbina para calentar el agua de alimentación). Estos calentadores de agua de alimentación pueden ser del tipo abierto o cerrado (Fig. 2). En un calentador de agua de alimentación abierto, el vapor extraído en alguna etapa de la turbina se agrega a la corriente principal de agua de alimentación (que debe estar previamente presurizada para evitar que hierva). En un calentador de agua de alimentación cerrado, el vapor extraído atraviesa la carcasa de un intercambiador de calor de carcasa y tubos y se descarga en un calentador de menor presión o en el condensador. La fracción de masa de vapor a extraer está diseñada para poder calentar la corriente principal de agua de alimentación hasta la temperatura de saturación del vapor extraído. Además de los calentadores de agua, las plantas de vapor que funcionan con combustible siempre incorporan un intercambiador de recuperación de calor (llamado economizador), para precalentar el agua del condensador con los gases de escape de la combustión. La "caldera" en sí (o generador de vapor) suele ser un conjunto de tubos verticales que rodean el hogar y conectan un tambor de líquido inferior y un tambor de vapor superior, desde donde el vapor pasa por un sobrecalentador antes de entrar en la turbina.

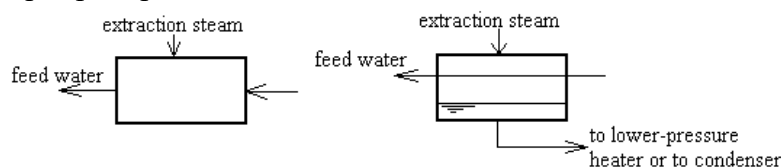


Fig. 2. Calentadores de agua de alimentación abiertos y cerrados.

La turbina de vapor ya solo se encuentra en grandes centrales eléctricas (nucleares y de carbón), y hoy en día la máquina térmica más común es el motor alternativo de combustión interna (para automóviles, camiones, barcos, aviones pequeños y motores estacionarios), con un tercer tipo, el motor de turbina de gas usado en la mayoría de

los aviones, los tipos de barcos más rápidos, y las centrales térmicas de ciclo combinado, y algunas de cogeneración.

Las centrales térmicas más grandes son turbinas de vapor, normalmente limitadas a 1000 MW por unidad en las centrales nucleares debido a las limitaciones de transferencia de calor del reactor (las centrales eléctricas de combustible están limitadas a unos 400 MW por unidad debido a limitaciones de intensidad de combustión). Las turbinas de gas también pueden alcanzar unos 300 MW por unidad, y los motores alternativos más grandes son los motores diésel marinos de hasta 100 MW (el motor de gasolina más grande es de solo 0,3 MW).

Ciclos supercríticos (o transcritos)

Son los que operan a presión mayor que la crítica del fluido. No se puede aplicar el modelo de sustancia perfecta. Las centrales nucleares supercríticas son reactores de agua a presión (PWR) que operan a $p_{\text{coolant}}=25 \text{ MPa}$ y $T_{\text{coolant,out}}=500..625 \text{ °C}$ ($p_{\text{cr}}=22.06 \text{ MPa}$, $T_{\text{cr}}=374 \text{ °C}$). El rendimiento puede aumentar del 33% al 46%.

NOTA. Las c_p y γ del vapor de agua varían mucho con T y p (datos del NIST):

- A 100 °C, $c_{p,0}=1890$, $\gamma=1.323$, $c_{p,100\text{kPa}}=2077$, $\gamma=1.337$, $(\gamma-1)/\gamma=0.252$.
- A 200 °C, $c_{p,0}=1940$, $c_{p,100\text{kPa}}=1975$, $\gamma=1.318$, $c_{p,1.56\text{MPa}}=2990$, $\gamma=1.355$, $(\gamma-1)/\gamma=0.262$.
- A 300 °C, $c_{p,0}=2000$, $c_{p,100\text{kPa}}=2012$, $\gamma=1.303$, $c_{p,8.66\text{MPa}}=6220$, $\gamma=2.094$, $(\gamma-1)/\gamma=0.522$.
- A 500 °C, $c_{p,0}=2130$, $c_{p,100\text{kPa}}=2135$ ($\gamma=1.277$), $c_{p,1\text{MPa}}=2168$ ($\gamma=1.286$), $c_{p,10\text{MPa}}=2583$ ($\gamma=1.400$).
- Con el MGP, a 100 kPa se obtiene e.g. $c_{p,100^\circ\text{C}}=2050$, $\gamma=c_p/c_v=1.290$, $(\gamma-1)/\gamma=0.225$.

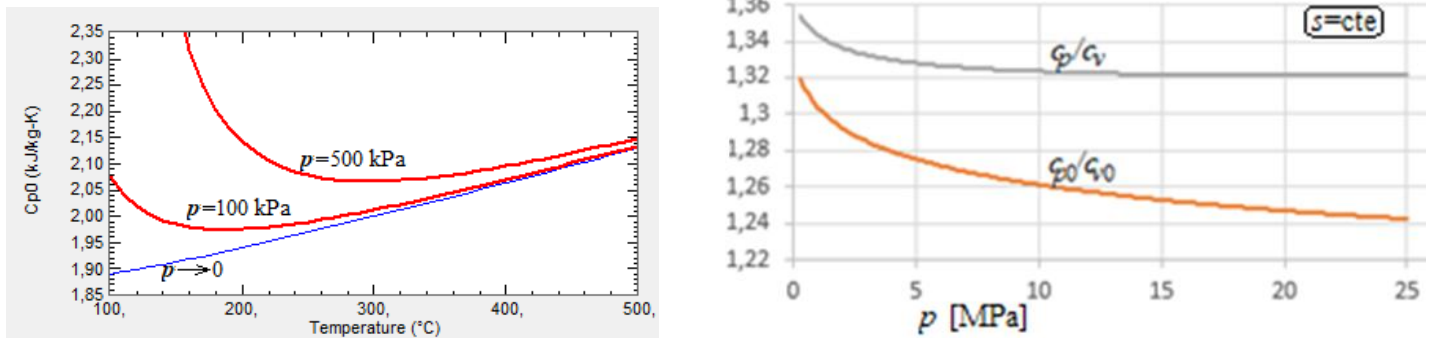


Fig. 1. Las c_p y γ del vapor de agua varían mucho con T y p : a) La $c_p(T, p \uparrow)$ tiene un mínimo. b) La $\gamma=c_p/c_v$ a alta presión es mayor que la $\gamma=c_{p0}/c_{v0}$ de gas ideal ($p \rightarrow 0$); los representados valores corresponden a la isentrópica $s=7 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Ciclos de vapor con fluido orgánico (Organic Rankine Cycles, ORC)

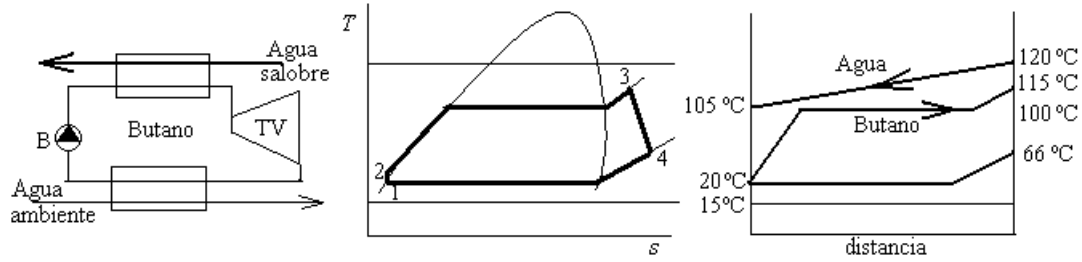
Todas las plantas de energía de vapor grandes usan agua como fluido de trabajo, pero el agua no es adecuada para motores de vapor pequeños con una fuente de calor de baja temperatura (digamos $T_{\text{alta}} < 450 \text{ K}$), debido a su baja presión de vapor a esas temperaturas. Los únicos motores térmicos prácticos de esta gama utilizan sustancias orgánicas más volátiles, lo que se conoce como ciclo de Rankine orgánico (ORC). Las sustancias de trabajo típicas son hidrocarburos o halocarbonos. Existen motores ORC comerciales que funcionan con calor residual o calor solar (normalmente agua caliente a $>85 \text{ °C}$) que generan unos 50 kW en un entorno de 20 °C , con una eficiencia energética de $\eta=10\%$. El problema clave en el diseño de ORC es la eficiencia del expansor (las pérdidas por fricción en los dispositivos pequeños, de pistón o turbina).

El problema del acercamiento térmico en los cambiadores con cambio de fase, merece un estudio detallado (*pitch point*; *pitch*=paso; o *pinch*=pellizco).

Ciclo Rankine orgánico (ORC)

[P-44 ORC-butane geothermal](#). Considérese una planta de potencia que usa n-butano como fluido de trabajo siguiendo un ciclo Rankine, en el que una bomba toma butano líquido del condensador, lo hace pasar por el vaporizador, que aprovecha un flujo de 10 kg/s de agua salobre a presión y 120 °C procedente de un manantial geotérmico, y luego por una turbina al condensador, cerrándose el ciclo. Suponiendo que en los cambiadores de calor ha de haber un salto mínimo de 5 °C de un lado al otro, que la vaporización es a 100 °C , y que los rendimientos isoentrópicos de bomba y turbina son del 75%, se pide:

a) Esquema de la instalación y de los procesos en un diagrama $T-s$.



b) Estado del fluido a la entrada de la turbina.

Lo máximo que se podrá calentar el vapor de n-butano es hasta los 5 °C por debajo de la temperatura de entrada del agua salobre: $120-5=115$ °C y la presión será la de vaporización a 100 °C (1,54 MPa), i.e. entra a la turbina a 115 °C y 1,54 MPa.

c) Estado del fluido a la salida de la turbina.

La presión de salida será la de condensación a 5 °C por encima de la ambiente, que supondremos a 288 K; i.e. $p_v(293 \text{ K})=209 \text{ kPa}$. Para la temperatura, empecemos suponiendo que no condensa. Con el modelo de gas perfecto, con $c_p=1580 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ y por tanto $\gamma=1,10$, queda $T_4=340 \text{ K}$ (67 °C), que es más de los 20 °C de saturación a esa presión, se trata de vapor sobrecalentado y es válida la suposición.

d) Rendimiento energético de la planta.

Con $h_1=h_{1L}=382 \text{ kJ/kg}$, $h_2=h_1+(p_2-p_1)/(\rho\eta)=382 \text{ kJ/kg}$, $h_3=880 \text{ kJ/kg}$, y $h_4=804 \text{ kJ/kg}$, queda $\eta=(h_3-h_4)/(h_3-h_2)=0,15$. El rendimiento es bajo, como es de esperar para estos ciclos de vapor con tan poco salto térmico.

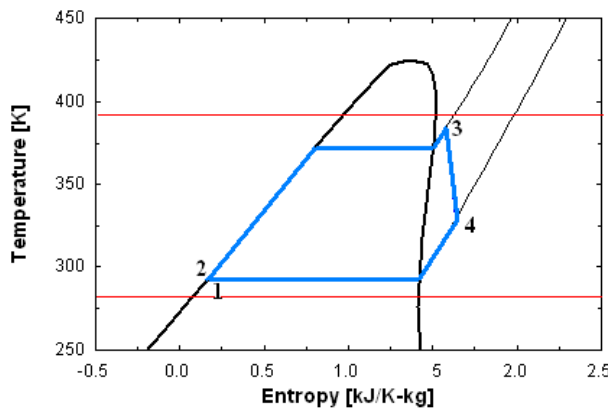
e) Esquema de los perfiles de temperatura en los cambiadores de calor.

Lo más importante es garantizar que no hay 'cruce de temperaturas', i.e. que el acercamiento máximo es inferior a 5 °C, por lo que apenas se podrá aprovechar el agua salobre por debajo de los 105 °C. Si suponemos que el agua sale a $T_v+\Delta T=100+5=105$ °C como se indica en la figura, el calor extraído del agua y el gasto de n-butano vaporizado serían de 627 kW y 1,26 kg/s de n-butano. El acercamiento en el punto en que empieza a vaporizarse el n-butano (*pitch point*) se calcula con el balance de calor intercambiado hasta ese punto, resultando $\Delta T_{pitch}=11$ °C que es muy grande y permite ajustar más. Si se fija este acercamiento en el pitch point igual a 5 °C y se calcula el gasto máximo de n-butano vaporizable, y el calor máximo extraíble con esta configuración, sale que el límite es aprovechar 1,52 MW del agua (en vez de los 627 kW antes calculados), y vaporizar 2,06 kg/s de n-butano (en vez de los 1,2 kg/s anteriores).

f) Potencia producida.

Extrayendo 1,52 MW del agua, la turbina de vapor generaría 157 kW. Con los valores previos de $m_B=1,26 \text{ kg/s}$ y $Q_w=627 \text{ kW}$, se generarían solo 96 kW. Conviene comparar este valor con el límite termodinámico (la exergía del manantial). Como es costumbre, solo se contempla la exergía termomecánica, no la química, resultando que el límite (inalcanzable) es de 647 kW de potencia producible, y con esta instalación se generan 157 kW.

Usando datos del NIST en vez del MSP, el rendimiento no sería del 15% sino del 13%, y solo se puede generar 82 kW en vez de 96 kW antes previstos (hemos retenido para el agua el modelo perfecto). Y el diagrama $T-s$ a escala es:



C04-DIC-01. COGENERACIÓN Y TRIGENERACIÓN. CICLOS DE POTENCIA COMBINADOS

La cogeneración (*cogeneration*, *Combined Heat&Power*, CHP) es el término acuñado para la generación combinada (simultánea) de trabajo y calor (calor útil, en realidad). Téngase en cuenta que, si un motor térmico estuviera perfectamente diseñado, la evacuación de calor al medio ambiente estaría tan cerca de la temperatura ambiente que no tendría energía útil (es decir, sin exergía); a la inversa, si un dispositivo de calefacción estuviera perfectamente diseñado, su temperatura máxima estaría justo por encima del nivel de utilización deseado. Sin embargo, los motores térmicos reales liberan calor residual a $\Delta T=100..400$ K por encima de la temperatura ambiente, y las calderas pueden usar llamas a 2000 K para calentar el agua a 400 K. El interés de la cogeneración es el ahorro energético (y en componentes requeridos) cuando se necesita a la vez electricidad y calor, y en proporciones que no varíen mucho.

Suele ponerse como ejemplo de cogeneración el motor de un automóvil, que además de potencia tractora proporciona la calefacción del habitáculo, pero en este caso no es un diseño para cogeneración, sino un aprovechamiento del calor residual del motor (del líquido refrigerante o del escape), que se usa cuando se necesita calefacción, y se tira cuando no. En los coches eléctricos la calefacción es un gran problema, porque hay que consumir gran parte de la electricidad en calentar, ya que la disipación térmica en el motor y en las baterías es mínima.

La cogeneración debe atender a dos clientes simultáneamente, la demanda de trabajo y la demanda de calor, cada uno con necesidades cambiantes a lo largo del tiempo (y de emplazamiento). Seguir la demanda de un solo cliente ya es complejo:

- El suministro de electricidad ha de tener una capacidad instalada grande (muchas centrales eléctricas) y unidades de arranque y parada o modulables, ya que la demanda varía con el tiempo; e.g. en una vivienda unifamiliar se puede consumir 0,5 kW de media, pero hay picos de casi 10 kW. Hay que contratar una potencia máxima (basta con 5..7 kW si se cuida de distribuir algo la carga), pagar por esa disponibilidad, se use o no, y luego ir consumiendo la energía según sea necesario (pagándola aparte).
- El funcionamiento de una caldera doméstica o industrial es similar: debe modularse para seguir las necesidades cambiantes de agua caliente sanitaria, calefacción de espacios ... Si seguir la demanda de un solo cliente (energía o calefacción) ya es engorroso, satisfacer la demanda a tiempo de varios usuarios es mucho más difícil, si no imposible, y en la práctica la cogeneración solo sigue una demanda (o ninguna), es decir, proporciona una capacidad de energía base más o menos constante, y las necesidades de energía adicionales se cubren con electricidad de la red, y por calderas adicionales.

La autogeneración de electricidad en la industria no es la regla porque la eficiencia es mayor en las grandes centrales eléctricas, incluso cuando se contabilizan hasta un 10% de pérdidas de transmisión. La autogeneración era solo una opción redundante para instalaciones críticas (por ejemplo, hospitales, aeropuertos) en caso de fallo de la red. Sin embargo, las necesidades de energía térmica siempre se generan in situ debido a los altos costos de transporte. Pero la sinergia de utilizar equipos in situ para producir tanto calor como trabajo puede ser grande, y no es de extrañar que los sistemas de cogeneración se implementaran en locales de grandes consumidores (grandes superficies, industria primaria, grandes vehículos ...), ya desde los inicios del siglo XX.

Tipos de instalación. Pueden usarse diferentes tipos de motor:

- Los ICE dan $w > q$.
- Las GT dan $w < q$.
- Las ST dan $w \ll q$.
- Las FC dan $w > q$ y no contaminan, pero son caras.

Aunque la cogeneración generalmente se refiere a la producción combinada de trabajo (electricidad) y calor, también se puede aplicar al trabajo y al frío, o la combinación de trabajo, calor, y frío (a veces denominado 'trigeneración', o CCHP (*Combined Cold Heat & Power*), o incluso a la producción combinada de alguna sustancia útil (por ejemplo, agua desalada o combustible sintético) junto a algún servicio energético (electricidad, calefacción o refrigeración).

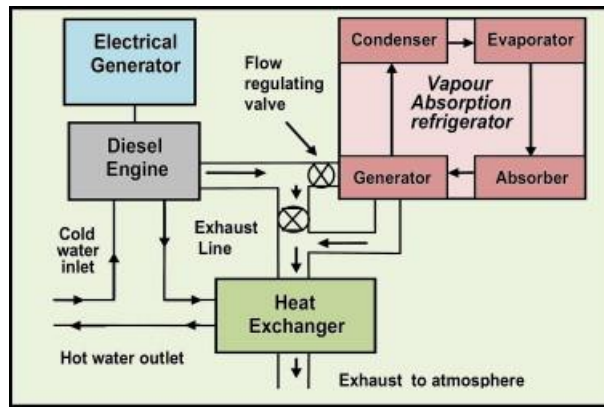


Fig. 1. Trigeneración con motor Diesel, refrigerador de absorción, y generador de agua caliente.

Ciclos de potencia combinados

Aquí nos centraremos en el ciclo combinado Brayton-Rankine, pero hay otros ciclos combinados, todavía en la etapa de desarrollo, que muestran una gran promesa tanto desde el punto de vista energético como ambiental, como el [ciclo de Graz](#) propuesto en 1985 por el profesor H. Jericha de la Universidad de Graz (Austria), donde se utiliza oxígeno puro como oxidante en lugar del aire (para evitar las emisiones de NO_x y tener un gas de escape puro, que en la combustión con un combustible (por ejemplo, gas natural) produce solo vapor de agua y dióxido de carbono como productos, fácilmente separados en el condensador. Por supuesto, la captura de CO_2 se puede realizar con todos los ciclos de potencia tradicionales, e.g.. por absorción química selectiva en el escape, pero no es competitivo con los ciclos de oxidación como el de Graz. La aplicación a los submarinos de estos conceptos de propulsión independientes del aire es evidente.

Ciclos Rankine binarios. En un ciclo de Rankine, una sola sustancia, como el agua, no puede coincidir fácilmente con el lado de alta temperatura (e.g. a las temperaturas de los gases de combustión, 1500 K a 2000 K, se necesitarían materiales muy costosos para transferir calor al vapor de agua), y el lado de baja temperatura (condensar el vapor de agua a temperatura ambiente es difícil debido a las muy bajas presiones y densidades del vapor). Se ha probado sin éxito el uso de dos ciclos Rankine con diferentes sustancias (se construyó una planta experimental con mercurio para el ciclo superior y agua para el ciclo inferior).

Ciclo combinado Diesel-Brayton. El motor alternativo con turbocompresor es de este tipo (Fig. 2b).

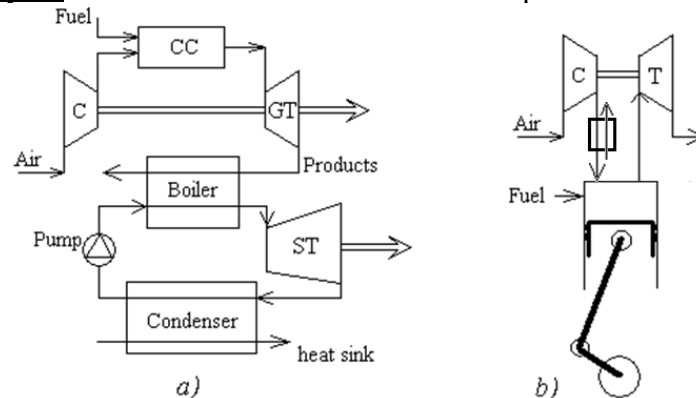


Fig. 2. Ciclos combinados de potencia: a) Brayton-Rankine, b) Diesel-Brayton.

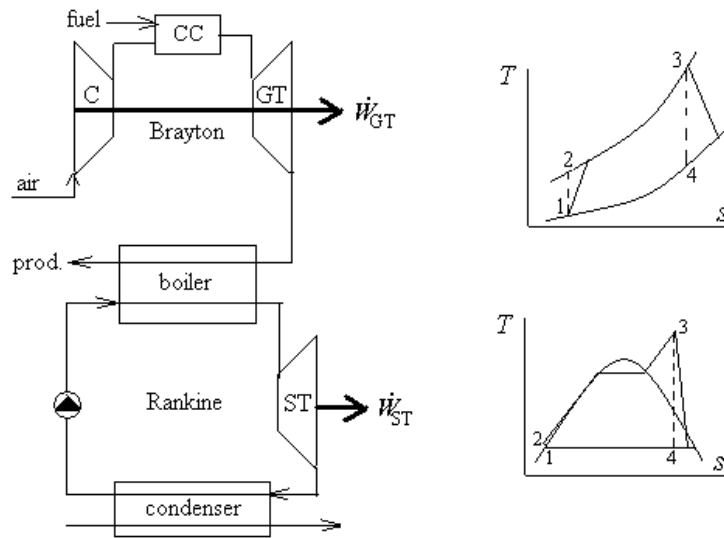
Ciclo combinado Brayton-Rankine

En una publicación se lee que una central de ciclo combinado Brayton-Rankine genera 9 MW con la turbina de gas y 2 MW con la de vapor, entrando los gases a la turbina de gas a 1,5 MPa y 1200 °C, y a la turbina de vapor a 4 MPa y 400 °C. Se pide:

- Esquema de componentes y diagrama $T-s$ de los procesos.
- Gasto másico de vapor producido.
- Gasto másico de aire.
- ¿Es necesario quemar combustible adicional en la caldera?

Solution.

- Sketch of the components flow diagram, and processes in the $T-s$ diagram.



b) Mass flow rate of steam involved.

We start assuming isentropic expansion, since there is no specific data on that. We further assume that expansion in the steam turbine is down to the limit of ambient temperature, which we take as $T_0=288$ K by lack of specific data, in spite of the fact that, in normal practice, a few degrees above the maximum year-around environmental temperature should be considered, to guaranty all-year operation with a reasonable temperature jump across the condenser, i.e. at least some $T_1>300$ K (and a vapour pressure of $p_1>3.6$ kPa, instead of $p_1>1.7$ kPa corresponding to $T_1>288$ K).

Using Antoine's fitting (or looking up in the steam tables):

$$p_v(T) = p_u \exp\left(A - \frac{B}{C + T/T_u}\right) = (1 \text{ kPa}) \exp\left(16.54 - \frac{3985}{-39 + 288}\right) = 1.7 \text{ kPa}$$

The mass flow rate of steam involved, \dot{m}_{ST} , is obtained from the work delivered by the steam turbine. Neglecting the work consumed by the pumps, the equation is $\dot{W}_{ST} = \dot{m}_{ST} (h_3 - h_4)_{ST}$. The enthalpy value of the steam at the turbine inlet, taking as reference $h_R=0$ for liquid water at its triple point ($T_R=273$ K, $p_R=0.6$ kPa), as usual, can be approximated with the perfect-substance model (PSM) by $h_3=h_R+c(T_b-T_R)+h_{LV,b}+c_{p,v}(T_3-T_b)=4.2 \cdot (100-0)+2260+1.9 \cdot (400-100)=h_R+h_{LV,R}+c_{p,v}(T_3-T_R)=0+2500+1.9 \cdot (400-0)=3260$ kJ/kg, what can be compared with the most exact value (NIST) of $h_3=3213$ kJ/kg.

Enthalpy at turbine outlet might be found graphically in a Mollier diagram, by intersection of the vertical from point 3, $s_3=6.77$ kJ/(kg·K) with the isobar of $p_4=p_1=1.7$ kPa, obtaining $h_4=1950$ kJ/kg. However, to avoid graphical solutions, we apply the perfect-substance model, which, although more lengthy, it is easily programmable: first the vapour mass fraction at 4 is found from $s_4=s_3=s_{4L}(1-x_4)+s_{4V}x_4$, with $s_3=s_R+h_{LV,R}/T_R+c_{p,v}\ln(T_3/T_R)-R\ln(p_3/p_R)=0+2500/273+1.9 \cdot \ln(673/273)-0.46 \cdot \ln(4000/0.6)=6.77$ kJ/(kg·K), $s_{4L}=s_R+c_{p,L}\ln(T_4/T_R)=0+4.2 \cdot \ln(288/273)=0.22$ kJ/(kg·K), and $s_{4V}=s_R+h_{LV,R}/T_R+c_{p,v}\ln(T_4/T_R)-R\ln(p_4/p_R)=0+2500/273+1.9 \cdot \ln(288/273)-0.46 \cdot \ln(1.7/0.6)=8.74$ kJ/(kg·K); i.e. $x_4=(s_4-s_{4L})/(s_{4V}-s_{4L})=(6.77-0.22)/(8.74-0.22)=0.77$, too small a value for practical steam turbines (where only values greater than $x_4=0.85$ or so are tolerated to avoid mechanical degradation of the blades by high-speed droplet impingement). Finally $h_4=h_{4L}(1-x_4)+h_{4V}x_4$, with $h_{4L}=h_R+c_{p,L}(T_4-T_R)=0+4.2(288-273)=63$ kJ/kg and $h_{4V}=h_R+h_{LV,R}+c_{p,v}(T_4-T_R)=0+2500+1.9(288-273)=2530$ kJ/kg, so that $h_4=63(1-0.77)+2530 \cdot 0.77=1960$ kJ/kg. The mass flow rate of steam involved is finally obtained from $\dot{W}_{ST} = \dot{m}_{ST} (h_3 - h_4)_{ST}$ with $\dot{W}_{ST} = 2$ MW and a result:

$$\dot{m}_{ST} = \frac{\dot{W}_{ST}}{h_3 - h_4} = \frac{2000}{3260 - 1960} = 1.54 \text{ kg/s}$$

i.e. at least 1.54 kg/s of steam would have to be processed in the steam turbine to generate 2 MW, with a real value somehow larger in practice if a more practical value for T_4 had been chosen (notice that with this change, the steam at the turbine outlet would not be so 'wet' (i.e. x_4 would be more practical). Furthermore, a practical isentropic efficiency of some 85% for the turbine would further increase the required steam flow-rate.

c) Mass flow rate of air needed.

Now we have to solve the gas turbine. As above, we assume isentropic compression and expansion, since there is no specific data on that. The mass flow rate of air involved, \dot{m}_{GT} , is obtained from the work delivered by the gas turbine:

$$\dot{W}_{GT} = \dot{m}_{GT} [c_p (T_3 - T_4) - c_p (T_2 - T_1)] \quad \text{with} \quad \begin{cases} T_2 = T_1 \pi_{12}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 288 \cdot 15^{\frac{1-0.4}{1.4}} = 624 \text{ K} \\ T_4 = T_3 / \pi_{12}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1473 / 15^{\frac{1-0.4}{1.4}} = 679 \text{ K} \end{cases}$$

with a result of:

$$\dot{m}_{GT} = \frac{\dot{W}_{GT}}{c_p (T_3 - T_4) - c_p (T_2 - T_1)} = \frac{9000}{1 \cdot (1473 - 679) - 1 \cdot (624 - 288)} = 19.6 \text{ kg/s}$$

i.e., a minimum of 19.6 kg/s of air must be compressed (the amount of fuel added is insignificant to the mass flow rate); in practice, with isentropic efficiencies around 0.85, some 30% or 40% more air would be needed to produce the 9 MW.

d) Is it required to burn additional fuel in the heat-recovery boiler?

First of all, we must check that the exhaust from the gas turbine is hotter than the steam to be produced. Assuming isentropic compression and expansion, the product gases exit at $T_4=679$ K and the steam must be produced at $T_3=(400+273)=673$ K < 679 K; i.e. there are 6 K of approach temperature jump, not too much for this preliminary analysis, but acceptable because, in practice, gases will be hotter at the exhaust due to energy degradation in the gas turbine.

Secondly, we must check that the exhaust from the gas turbine has enough enthalpy to generate all the required vapour. The required heat for the boiler is

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_{ST} (h_3 - h_2)_{ST} = 1.54 \cdot (3260 - 63) = 4.9 \text{ MW}$$

whereas from the gas-turbine exhaust we can recover up to $\dot{m}_{GT} c_p (T_{4,GT} - T_{p_v(T_3),ST})$, where it has been taken into account the fact that the temperature profiles within the heat exchanger cannot cross each other, and the usual approximation of limiting the temperature approach up to the vaporisation point, has been adopted. Finding the boiling temperature at 4 MPa by Antoine's equation, $T_{p_v(T_3)} = 522$ K, and substituting we get $\dot{m}_{GT} c_p (T_{4,GT} - T_{p_v(T_3)}) = 19.6 \cdot 1 \cdot (679 - 522) = 3.1$ MW, what is not enough for the 5 MW needed, so we must revise our assumptions.

NEW MODEL

Let us introduce practical isentropic efficiencies of the order $\eta=0.85$ for all compressors and expanders, as well as the more realistic condenser pressure of 3.6 kPa, corresponding to $T_1=300$ K, as said in the beginning.

With these new assumptions, the isentropic vapour fraction is obtained from $s_{4s}=s_3=s_{4L}(1-x_{4s})+s_{4V}x_{4s}$, with $s_{4L}=s_R+c_{p,L}\ln(T_4/T_R)=0+4.2\ln(300/273)=0.40$ kJ/(kg·K), and $s_{4V}=s_R+h_{LV,R}/T_R+c_{p,V}\ln(T_4/T_R)-R\ln(p_4/p_R)=$

$0+2500/273+1.9\ln(300/273)-0.46\ln(3.6/0.6)=8.48$ kJ/(kg·K); i.e. $x_{4s}=(s_{4s}-s_{4L})/(s_{4V}-s_{4L})=(6.77-0.40)/(8.48-0.40)=0.79$, and now $h_{4s}=h_{4L}(1-x_{4s})+h_{4V}x_{4s}=2020$, but now $\eta_{ST}=(h_3-h_4)/(h_3-h_{4s})=0.85$ and thus $h_4=2210$ kJ/kg, with a more reasonable $x_4=(h_4-h_{4L})/(h_{4V}-h_{4L})=0.86$. The mass flow rate of steam involved is finally obtained from $\dot{W}_{ST} = \dot{m}_{ST} (h_3 - h_4)_{ST}$, with $\dot{W}_{ST} = 2$ MW and a result:

$$\dot{m}_{ST} = \frac{\dot{W}_{ST}}{h_3 - h_4} = \frac{2000}{3260 - 2210} = 1.91 \text{ kg/s}$$

instead of the 1.54 kg/s of steam previously found.

Mass flow rate of air needed now changes because, for the gas turbine now:

$$\left. \begin{aligned} T_2 &= T_1 \left[1 + \frac{\pi_{12}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_C} \right] = 288 \left[1 + \frac{15^{1.4} - 1}{0.85} \right] = 683 \text{ K} \\ T_4 &= T_3 \left[1 - \eta_T \left(1 - \frac{1}{\pi_{12}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right) \right] = 1473 \left[1 - 0.85 \left(1 - \frac{1}{15^{1.4}} \right) \right] = 798 \text{ K} \end{aligned} \right\}$$

and consequently:

$$\dot{m}_{GT} = \frac{\dot{W}_{GT}}{c_p (T_3 - T_4) - c_p (T_2 - T_1)} = \frac{9000}{1 \cdot (1473 - 683) - 1 \cdot (798 - 288)} = 32.1 \text{ kg/s}$$

what is a big increase over the 19.6 kg/s previously found. Now we need more heat to vaporise the greater amount of steam:

$$\dot{Q}_B = \dot{m}_{ST} (h_3 - h_2)_{ST} = 1.91 \cdot (3260 - 113) = 6.0 \text{ MW}$$

but on the other hand we have plenty of heat available now:

$$\dot{m}_{GT} c_p (T_{4,GT} - T_{p,(T_3)}) = 32.1 \cdot 1 \cdot (798 - 522) = 8.9 \text{ MW}.$$

Comments

In conclusion, the statement of this problem seems realistic, and the exercise has shown that, sometimes, drastic simplifying assumptions have to be revised if results fall within the bounds of admissible uncertainty.

C05-DIC-02. REFRIGERACIÓN Y BOMBA DE CALOR. EXERGÍA. PROBLEMÁTICA

Refrigerar es conseguir temperaturas inferiores a las del entorno local. El propósito principal de la refrigeración fue el acondicionamiento térmico para la conservación de alimentos, pero luego se extendió al confort humano (aire acondicionado en centros comerciales), y demás conveniencias (e.g. preservación de vacunas; una de las mayores deferencias entre las de la covid-19 es la T_{store} para 3 meses: 5 °C, -20 °C, -70 °C; y en regiones en países en desarrollo se necesitaría $T_{\text{store}} > 25$ °C).

Refrig. (*refr.*; $\downarrow T < T_{\text{amb}}$; requiere exergía) \neq Enfriar (*cooling*; $\downarrow T > T_{\text{amb}}$; solo usa exergía para acelerar el enfriamiento, e.g. $T_{\text{pax}} < 40$ °C, $T_{\text{eBox}} < 70$ °C, $T_{\text{mat}} < 1000$ °C).

- Todo sistema activo necesita alimentarse de energía y genera calor (casi el 100 %), y en régimen estacionario requiere evacuar ese calor, sea por enfriamiento (natural o forzado; (si $T > T_{\text{amb}}$), o por refrigeración (si $T < T_{\text{amb}}$). $T_{\text{amb,Earth-surf-air-mean}} = 15$ °C ≈ 300 K, $T_{10\text{kmISA}} = -50$ °C = 220 K, T_{space} ?
- La refrigeración consume el 20% de la electricidad mundial (y va en aumento; en 2015 era un 17%). Hay $> 1.5 \cdot 10^9$ frigoríficos domésticos, y se fabrican 80 mill/año. Consumen 7% de la electricidad mundial (Refr+AA+HP=20% ele). Más que coches, que hay $1.2 \cdot 10^9$ y se hacen 75 mill/año.
- ¿Se puede conseguir $\downarrow T < T_{\text{amb}}$ sin electricidad? Sí; hay refrigeradores que funcionan solo con calor, y mezclas congelantes. Hay que aportar exergía, pero puede ser mecánica, térmica, o química.
- La refrigeración a temperaturas muy bajas es muy difícil y se llama criogenia. Rangos: ‘refrigeración’, de 300 K a 200 K; entre 195 K y 113 K hay muy pocas aplicaciones; < 100 K, criogenia.
- ¿Cómo refrigerar? Lo enseña la ecuación de la energía interna: $\Delta U \equiv \Delta E - \Delta E_m = Q + E_{\text{mdf}} - \int pdV$.

El aparato básico es el refrigerador, una máquina térmica que produce frío. Otros nombres para tipos especiales de refrigeradores son congeladores, enfriadores, crioenfriadores, y frigoríficos. Los refrigeradores pequeños generalmente comprenden el gabinete a enfriar (por ejemplo, el refrigerador), pero los refrigeradores más grandes se colocan en salas de máquinas fuera del almacenamiento en frío (aplicable también a los acondicionadores de aire).

No hace tanto tiempo, el único medio de mantener los alimentos frescos eran los sótanos y los pozos; a pocos metros bajo tierra en climas templados, la temperatura se mantiene casi constante a 15 °C durante todo el año. Para aplicaciones especiales se guardaba la nieve del invierno (o de las cumbres) en pozos, envuelta en paja. El único medio de ‘acondicionar’ el aire era por enfriamiento evaporativo, ayudado con un ventilador, o baldeando con un poco de agua en el suelo (este último solo en climas secos, donde también se usaban ollas de barro poroso para mantener el agua fresca ya en el Antiguo Egipto hace 3000 años). Producir frío es básicamente diferente y mucho más difícil que producir calor; la gente aprendió a producir calor hace 500 000 años (en las edades de hielo), mientras que la refrigeración comenzó, dejando aparte el efecto botijo, hace solo 150 años (en el siglo XIX).

Problemática

- Ha de haber tuberías que atraviesen las paredes.
- Suele haber condensación del vapor de agua atmosférico, y a veces se forma escarcha.
- Suele hacer falta convección forzada del aire ambiente (ventiladores) que, junto con el compresor, hacen ruido.
- Como no se enfría mucho el aire, hay que tener las ventanas cerradas o no se nota el AA (e.g. si se quiere un local a 25 °C, en invierno se puede poner la calefacción a 70 °C ($\Delta T = 70 - 25 = 45$ K), pero en verano no se puede poner el AA a -20 °C para tener el mismo $\Delta T = 25 - (-20) = 45$ K).
- Las sustancias de trabajo, que durante el s. XX parecían inocuas, tienen gran impacto ambiental ([ODP](#) y [GWP](#)), porque, aunque son sistemas cerrados, acaban en la atmósfera (y son 80 mill. frigoríficos/año).
- Y encima está el problema de la nomenclatura: [COP](#)=¿Desempeño? [SEER](#)=*Seasonal Energy Efficiency Ratio*, se usa para tener en cuenta que la T_{amb} varía a lo largo del año. Además, el SEER incluye los consumos de los ventiladores, y el COP nominal no. El SEER puede valer hasta $4 \times \text{COP}$ (e.g. SEER=11 para COP=3). [ESEER](#)=European-SEER. Y hasta hace poco se usaba la frigoría y la caloría.

Tipos de máquinas

- Refrigeración mecánica. La mayoría de las máquinas de refrigeración y bombas de calor son de compresión mecánica de vapor (*vapour compression refrigeration*, VCR), como el frigorífico doméstico, porque tienen mucho rendimiento, $\eta_{\text{COP}} \approx 3$, y usan un compresor de émbolo (de rendimiento isentrópico $\eta_c = 0.6..0.7$). Otros refrigeradores mecánicos son de gas (Brayton inverso). Otros son de estado sólido: **TEC** ($\eta_{\text{COP-TEC}} = 0.3$, pero ≈ 0.6 para $\Delta T \ll$), termo-magnéticos, termo-acústicos...

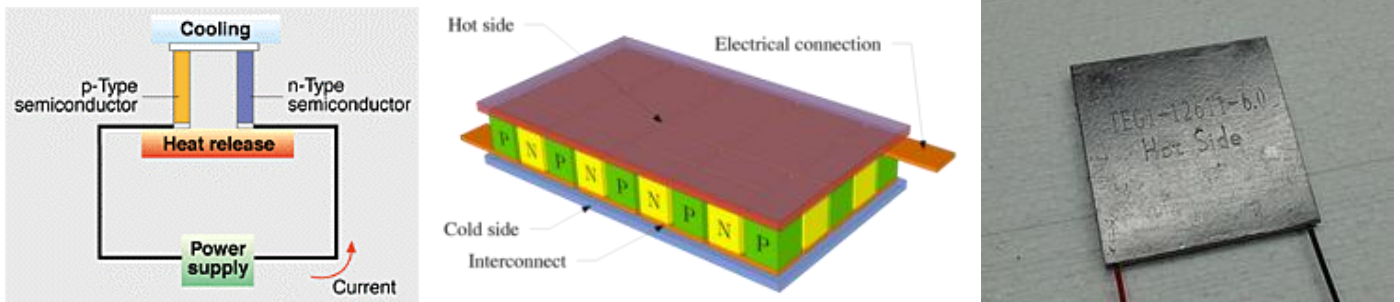


Fig. 1. Refrigeración termoeléctrica (**TEC**).

- Sería mejor la refrigeración con exergía térmica solar o residual: por absorción, adsorción, desecación, eyectores..., pero solo las grandes máquinas (>10 kW) usan refrigeración térmica, porque la instalación es complicada y el rendimiento bajo ($\eta = 0.5..0.7$), lo que requiere mucho calor gratuito a T no muy bajas.
 - Las máquinas de absorción más usadas son las de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (complicadas por necesitar destilación fraccionada), y las de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, más sencillas, aunque solo valen para ($T_{\text{vap}} > 0$ °C); el evaporador funciona a $T = 0..20$ °C; el absorbedor a $T = 40..50$ °C, con $y_{\text{salt}} = 65 \rightarrow 55\%$ wt y $p = 0.2..2$ kPa; el generador a $T = 80..90$ °C, con $y_{\text{salt}} = 55 \rightarrow 65\%$ wt y $p = 5..8$ kPa; y el condensador a $T = 40..50$ °C.
- Los refrigeradores químicos usan reacciones endotérmicas a baja temperatura para absorber el calor, y lo evacúan con reacciones exotérmicas a alta temperatura...
- Para tiempos cortos puede usarse refrigeración evaporativa: sudar, sublimador en los trajes espaciales...

Fluidos usados en refrigeración

- Refrigerantes primarios (*refrigerants*), son las sustancias de trabajo de los ciclos (de compresión de vapor, o de absorción); e.g. NH_3 , CO_2 , $\text{R134a} = \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$...
- Refrigerantes secundarios (*coolants*), son los que transportan el frío desde donde se genera (e.g. evaporador de VCR) a la carga a refrigerar; e.g. mezclas agua/glicol (EG o PG), salmueras (*brines*), hielo líquido (*ice slurry*).

Rendimientos

Rendimiento energético de un refrigerador por compresión de vapor: $\eta_e \equiv \frac{-Q_R}{W}$, $\eta_x \equiv \frac{\eta_e}{\eta_{e\text{max}}}$, $\eta_{e,\text{max}} = \frac{T_R}{T_{\text{amb}} - T_R}$

Rendimiento energético de un refrigerador de absorción: $\eta_R \equiv \frac{Q_{\text{cold}}}{Q_{\text{hot}}}$, $\eta_{R,\text{Carnot}} \equiv \frac{Q_{\text{cold}}}{Q_{\text{hot}}} \Big|_{\Delta S_{\text{univ}}=0} = \frac{T_{\text{cold}} (T_{\text{hot}} - T_{\text{amb}})}{T_{\text{hot}} (T_{\text{amb}} - T_{\text{cold}})}$

Rendimiento energético de una bomba de calor: $\eta_e \equiv \frac{Q_H}{W}$, $\eta_x \equiv \frac{\eta_e}{\eta_{e\text{max}}}$, $\eta_{e\text{max}} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$. ¿Y si se aprovecha todo?

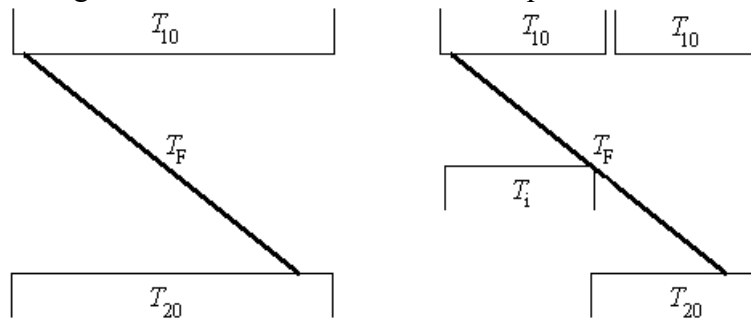
En AA (AC) suele tomarse para definir el COP nominal una $T_{\text{amb}} = 35$ °C (modo frío). Para modo calor (bomba) suele tomarse una $T_{\text{amb}} = 7$ °C. En Europa suele ser $T_{\text{amb}} = 20..30$ °C en verano, y $T_{\text{amb}} = -5..15$ °C en invierno.

Ejercicio. ¿Cuál sería el rendimiento máximo para mantener LH2?

Sol. $\eta_{\text{max}} = T_R / (T_a - T_R) = 20 / (300 - 20) = 0,07$, i.e. de la potencia eléctrica que consuma el refrigerador, como máximo el 7 % se aprovecharía para mantener a 20 K el LH2 frente a la entrada de calor desde el ambiente a 300 K.

P-18.3. Se desea enfriar una corriente fluida desde T_1 a T_2 (sin cambio de fase) en dos escalones. Con un refrigerador, R1, se enfriará hasta T_i (intermedia entre T_1 y T_2) y con otro, desde T_i hasta T_2 . Se pide, haciendo aplicación para 1 kg/s de aire desde 16 °C hasta -25 °C):

- T_i óptima suponiendo que ambas máquinas R1 y R2 son de Carnot.
- T_i óptima suponiendo que las máquinas tienen rendimiento proporcional al de Carnot.
- ¿Cuál sería el coste energético mínimo usando infinitas máquinas de Carnot?



Sol. a). Suponemos que la temperatura de partida es la temperatura ambiente. Para enfriar una corriente fluida desde T_1 a T_2 (sin cambio de fase) hay que quitarle una energía $\dot{Q}_{12} = \dot{m}c_p (T_1 - T_2) = 1 \cdot 10^3 \cdot (16 + 25) = 41$ kW, que, si se utilizase una única fuente térmica, como habría de operar como mínimo entre T_1 y T_2 , consumiría un trabajo mínimo (proporcional a las temperaturas absolutas, según Carnot): $\dot{W}_{\min 12} = \dot{Q}_{12} (T_1 - T_2) / T_2 = 41 \cdot (16 + 25) / 248 = 6,7$ kW. El rendimiento sería $\eta_{\text{COP}} = 41 / 6,7 = 6,1$. Si se usan 2 máquinas, sin embargo, una puede trabajar entre T_1 y una T_i intermedia, mientras que la otra deberá trabajar entre T_1 y T_2 , pues si lo hiciera entre esa T_i intermedia y T_2 el conjunto sería idéntico a una sola máquina. La primera máquina sólo puede enfriar hasta T_i , luego $\dot{W}_{\min 1i} = \dot{Q}_{1i} (T_1 - T_i) / T_i$ y $\dot{W}_{\min i2} = (\dot{Q}_{12} - \dot{Q}_{1i}) (T_i - T_2) / T_2$. Ahora $\dot{W}_{\min 12} = f(T_i)$, y la mejor T_i se obtiene de $\partial \dot{W}_{\min 12} (T_i) / \partial T_i = 0$, resultando $T_i = \sqrt{T_1 T_2} = \sqrt{289 \cdot 248} = 267$ K y por tanto $\dot{W}_{\min 12} = 4,7$ kW.

Sol. b). Puede comprobarse que si los coeficientes de proporcionalidad son iguales, se recupera el resultado anterior para la T_i , aunque los consumos aumentan.

Sol. c). Sea un proceso de enfriamiento infinitesimal desde T hasta $T - dT$, con una máquina de Carnot genérica, que trabajará entre T_1 y T .

$$\dot{W}_{\min 12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{T_1 - T}{T} d\dot{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{T_1 - T}{T} (-\dot{m}c_p dT) = \dot{m}c_p \left(T_2 - T_1 + T_1 \ln \frac{T_1}{T_2} \right) = 3,1 \text{ kW}$$

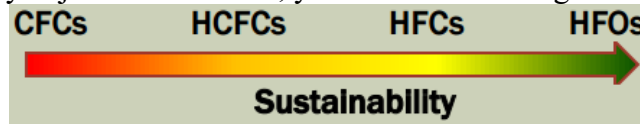
Nótese que este valor es la exergía necesaria para pasar la corriente del estado inicial al final.

Refrigerantes

La sustancia de trabajo en ciclos de compresión de vapor (**VCR**) puede ser: un gas licuado puro, o una mezcla, azeotrópica o zeotrópica). En 2017, la ASHRAE (se fundó en 1894), mantenía una lista de más de 160 refrigerantes de interés industrial (y sigue aumentando). Tipos de **refrigerantes**:

- Fluidos naturales:
 - Inflamables; e.g. el primero fue el éter etílico en 1834; el propano (R290); el propileno (R1270); el etano (R170); el isobutano (R600a) se empezó a usar en Alemania en 1995. ODP=0, GWP=3.
 - Tóxicos; el NH₃ es el mejor (R717, GWP<1) pero tóxico si >25 ppm, y ataca al Cu (no vale para compresores herméticos).
 - De alta presión (>>1 MPa); el mejor es el CO₂ (R744, GWP=1), buena conductividad térmica, baja viscosidad. Para alta temperatura el ciclo ha de ser transcrito ($T_{cr}=31$ °C). En 1945, el 90 % de la flota inglesa lo usaba. Puede causar asfixia y congelación (formación de hielo seco).
- Fluidos sintéticos. Freones (hidrocarburos halogenados; *fre-ezing halocarb-on*):
 - 1929-, Freon, CFC, R12 (CCl₂F₂, prohibido fabricarlo desde el 1-1-1995). ODP=1, potencial de agotamiento de la capa de ozono. Protocolo de Montreal de 1987.
 - 1934-, HCFC, R22 (CHClF₂, prohibido usarlo desde el 1-1-2015). ODP=0.06, GWP=1800.

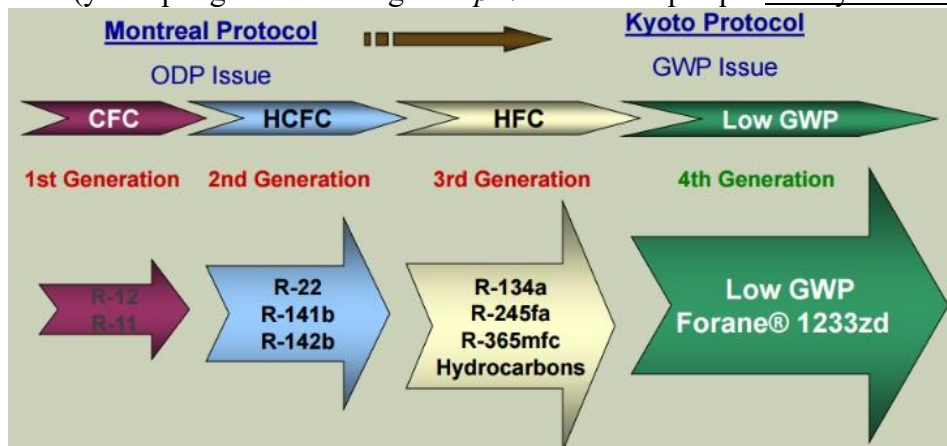
- 1993-, HFC, R134a (CF₃CH₂F, 20 €/kg, no usar desde 2020, prohibirlo en 2030). ODP=0 pero GWP=1400). Tiene baja conductividad, $k_{gas}=0,014$ W/(m·K) y $k_{liq}=0,10$ W/(m·K), pero se puede aumentar casi un 50 % añadiendo un 1 % de nanopartículas ($d=10..100$ nm) de Al₂O₃ ($k_{Al_2O_3}=33$ W/(m·K)).
- Otros HFC: [R404A](#) (mezcla casi-azeotrópica de R143a/R125/R134 al 52/44/4 % en masa, con GDP=3900), [R32](#)=CH₂F₂ (GWP=680), también se usa al 50/50 con [R125](#) (GWP=3500) para formar una mezcla casi-azeotrópica, el [R410A](#)= CH₂F₂/CHF₂CF₃ (GWP=1700) en 8°A.
- 2006-, HFOlefins, [R1234yf](#) (CH₂=CF-CF₃, 2,3,3,3-tetrafluoropropene, GWP=1, algo inflamable (LFL/HFL=6.2..12.3 %), 120 €/kg), or R1234ze (GWP=6, solo 15 días de vida en la atmósfera, de baja toxicidad y baja inflamabilidad, y más barata: 28 €/kg).



El ingeniero químico mexicano Mario Molina (Nobel-1995), en los 1970, en la Universidad de California en Irvine, descubrió el impacto de los CFC en la descomposición de la capa de ozono: $O_2+h\nu(<0,24 \mu m) \rightarrow O+O$; $O_2+O \rightarrow O_3$; $Cl+O_3 \rightarrow ClO+O_2$. Parece increíble un consenso mundial tan rápido y eficiente: en 1987 se adoptó el Protocolo de Montreal para evitar el agujero de ozono Antártico, y en 1995 ya estaba prohibida la fabricación de los CFC más dañinos (aunque, debido a la inercia química, el nivel de ozono de los años 1970 no se recuperará hasta el 2050 o más). En comparación, el Protocolo de Kyoto para evitar el incremento del efecto invernadero se adoptó en 1997, y no es avanzó mucho hasta la cumbre de París de dic-2015.

Prohibición de recargar hidrocarburos halogenados ([EU F-Gas Regulation \(517/2014\)](#)):

- (1995-1-1, CFC-R12, por ODP=1; GWP=11000. Se reemplazó por R134a, ODP=0, GWP=1400.)
 - (2013-1-1, HFC de GWP>150 en AA de automóviles. El R134a se reemplazó por R1234yf.) Luego se vio que era mejor la mezcla azeotrópica de [89/11](#) % en masa de R1234yf/R134a. Últimamente se ha propuesto el [R152a](#) con GWP=125.
 - 2015-1-1, HFC de GWP>150 en refrigeradores. A reemplazar por R600a.
 - 2016-1-1, HCFC-R22 en AA doméstico. A reemplazar por R410A, pero GWP = 1700.
 - 2018-1-1, HFC de GWP>150 en pequeños usos (aerosoles, inhaladores). R134a → R290.
 - 2020-1-1, HFC de GWP>2500 en la industria. R404A→[R450A](#).
 - 2024-1-1, HFC de GWP>150 en AA de automóvil y hogar. R410A→[R445A](#).
- ¿Futuro? No se sabe:
 - CO₂ para congeladores, y sCO₂ para bombas de calor. Y para los coches eléctricos.
 - R290 para AA-*split* (con baja carga de fluido).
 - R600a o ciclopentano para frigoríficos domésticos.
 - NH₃ para las grandes instalaciones (e.g. en los aeropuertos).
 - Mezclas (ya no pongo nuevos diagrama *p-h* en mi web porque no hay una sustancia dominante).



C06-DIC-14. REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN DE VAPOR, EN CASCADA Y MULTIETAPA

Elección de estados de referencia para h y s

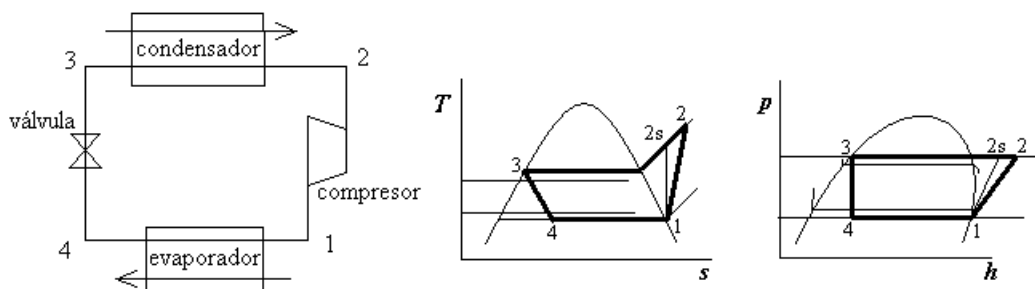
En los cálculos termomecánicos solo intervienen Δh y Δs , y la elección de una base es irrelevante (si se es consistente). Lamentablemente no hay un consenso universal, y son varias las elecciones usadas, aunque todas ellas coinciden en tomar un estado líquido como referencia; las más usadas son:

- $h=0$ y $s=0$ para líquido saturado en el punto de ebullición normal (Ref. NBP).
- $h=0$ y $s=0$ para líquido saturado a $-40\text{ °C}=-40\text{ °F}$ (Ref. ASHRAE).
- $h=200\text{ kJ/kg}$ y $s=1\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ para líquido saturado a 0 °C (Ref. IIR).
- $h=0$ y $s=0$ para líquido saturado en el punto triple (Ref. propia).

(e.g. con los mismos datos del NIST para el isobutano a 25 °C y 100 kPa , la Ref. NBP da $h=425\text{ kJ/kg}$, $s=1,60\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$; la Ref. ASHRAE da $h=486\text{ kJ/kg}$, $s=1,86\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$; la Ref. IIR da $h=598\text{ kJ/kg}$, $s=2,51\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$; y la Ref. propia da $h=711\text{ kJ/kg}$, $s=3,19\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$). Con el modelo de sustancia perfecta y esta última referencia ($T_{tr}=114\text{ K}$) resulta $h=c(T_b-T_{tr})+h_{lv,b}+c_p(T-T_b)=2,3\cdot(261-114)+366+1,58\cdot(298-261)=763\text{ kJ/kg}$, y $s=c\ln(T_b/T_{tr})+h_{lv,b}/T_b+c_p\ln(T/T_b)-R\ln(p/p_b)=2,3\cdot\ln(261/114)+366/261+1,58\cdot\ln(298/261)-0=3,51\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$, que no se desvía mucho.

Aunque hay programas de ordenador que incorporan datos experimentales más precisos del comportamiento termodinámico de los fluidos refrigerantes (e.g. NIST-RefProp, CoolPack, EES, Maple...), en este curso nos limitaremos al uso del modelo de sustancia perfecta para estados lejos de la región crítica, y al uso de gráficos de propiedades de algunas sustancias representativas (R134a, CO₂, NH₃, N₂).

Ciclo simple



P-18.29 (Ex.2). Se quiere enfriar un gasto de 5 L/min de agua desde 15 °C hasta 5 °C con una máquina refrigerante simple de R134a. Se pide:

a) Calor a evacuar y trabajo mínimo necesario.

$$\dot{Q}_w = \dot{m}_w \Delta h_w = \dot{m}_w c_w \Delta T_w = 0,083 \cdot 4,2 \cdot (15-5) = 3480\text{ W.}$$

$$\dot{W}_{\min} = \dot{m}_w (\Delta h_w - T_0 \Delta s_w) =$$

$$\dot{m}_w c_w \left[(T_{w,in} - T_{w,out}) - T_0 \ln(T_{w,in}/T_{w,out}) \right] = 0,083 \cdot 4,2 \cdot [(15-5) - 288 \cdot \ln(288/278)] = 64\text{ W.}$$

b) Presiones de funcionamiento para dejar un salto mínimo de 5 °C en los cambiadores.

Para que la transmisión de calor sea efectiva, el evaporador de R134a deberá funcionar a 0 °C (para enfriar el agua hasta 5 °C), y el condensador de R134a a 20 °C (para echar calor al ambiente a 15 °C). Tomando como saturados los estados 1 y 3 del ciclo refrigerante, y usando la ecuación de Antoine para la presión de vapor, se tiene $p_{v,0\text{°C}}=294\text{ kPa}$ y $p_{v,20\text{°C}}=575\text{ kPa}$.

c) Potencia consumida con un compresor de rendimiento 0,7.

Vamos a usar para el refrigerante el modelo de sustancia perfecta (gas perfecto para el vapor, líquido perfecto para el líquido, y entalpía de vaporización normal conocida), tomando el origen $h=0$ en el estado líquido en el punto triple ($T_{tr}=T_f=170\text{ K}$). Luego se comprobará con datos más precisos que esta aproximación es aceptable.

$$h_1 = c(T_b - T_{tr}) + h_{lv,b} + c_p(T_1 - T_b) = 1,3 \cdot (247 - 170) + 215 + 0,84 \cdot (273 - 247) = 337\text{ kJ/kg}, \quad h_3 = c(T_3 - T_{tr}) = 1,3 \cdot (293 - 170) = 160\text{ kJ/kg}, \quad h_4 = h_3, \quad \text{y} \quad h_2 = h_1 + c_p(T_{2s} - T_1) / \eta_c = 359\text{ kJ/kg}, \quad \text{con} \quad T_{2s} = T_1 \pi_{12}^{((\gamma-1)/\gamma)} = 273 \cdot (575/294)^{0,097} = 291\text{ K}, \quad \gamma = 1,11, \quad \text{y} \quad \eta_c = 0,7.$$

El gasto másico de refrigerante necesario para evacuar $\dot{Q}_w = 3480\text{ W}$ es $\dot{m}_R = \dot{Q}_w / (h_1 - h_4) = 3480 / (337 - 160) = 0,020\text{ kg/s}$, y por tanto el consumo del compresor será $\dot{W}_C = \dot{m}_R (h_2 - h_1) = 0,02 \cdot (359 - 337) = 434\text{ W}$.

d) Rendimientos energético y exergético de la instalación.

El rendimiento energético (COP) es $\eta_{\text{COP}} = \dot{Q}_w / \dot{W}_C = 3480/434 = 8,0$, y el exergético es $\eta_x = \dot{W}_{\text{min}} / \dot{W}_C = 64/434 = 0,15$. Nótese que, aunque parece una solución ingenieril buenísima (con un rendimiento del 800 %), en realidad no lo es (su eficiencia termodinámica es sólo del 15%), aunque es la solución que se aplica en la práctica por ser la más sencilla.

Frigorífico doméstico

Lo normal es un combinado Refrigerador/Congelador. El refrigerador es para enfriar y mantener los alimentos frescos, a $T_R = 2..6 \text{ }^\circ\text{C}$, y el congelador para congelar y mantener alimentos congelados a $T_C = -20..-15 \text{ }^\circ\text{C}$.

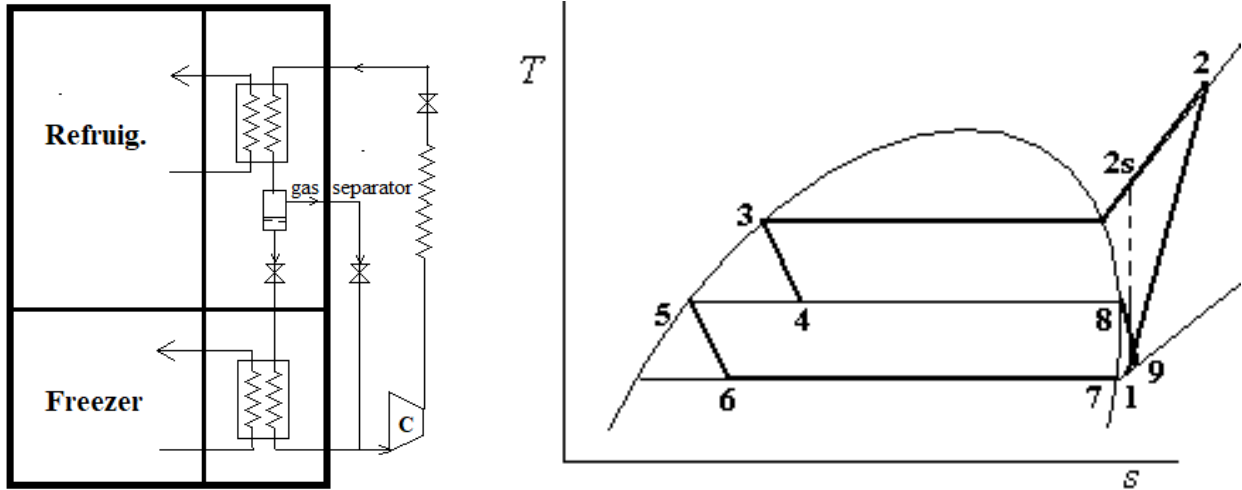


Fig. 1. Frigorífico doméstico 'combi' con un solo compresor y dos evaporadores.

Aunque se han dibujado válvulas, en estas máquinas pequeñas se usa un tubo capilar para la caída de presión (un tubo de 0,5..2 mm de diámetro y 1..5 m de longitud). Valores típicos:

- Carga térmica $Q_R = 0.5 \text{ kW}$, consumo $W_C = 0,2 \text{ kW}$ ($\eta_{\text{cop}} = 2.5$). No es muy importante el aislamiento térmico, porque en el uso cotidiano, solo el 30 % de la carga térmica entra por las paredes; otro 30 % entra al abrir la puerta, y un 40 % es debido a la entrada de alimentos y bebidas (del tiempo; no deben meterse calientes porque calentarían el resto).
- Carga de refrigerante $m_R = 0.1 \text{ kg}$ (no es peligroso usar hidrocarburos).
- Temperatura de evaporación $T_E = -25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Recalentamiento hasta la entrada del compresor = 8 K.
- Rendimiento isoentrópico $\eta_c = 0,5$.
- Pérdidas de calor en el compresor = 15% de la potencia consumida.
- Temperatura de condensación $T_C = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Subenfriamiento a la salida del condensador = 2 K.
- Pérdida de presión en el condensador = 10 kPa.
- Los tubos de los cambiadores son de 6 mm de diámetro interior, y en total hay unos 40 m de tubo.

En comparación, un AA-split simple es mucho más potente, con una carga térmica de $Q_R = 3 \text{ kW}$ ($\eta_{\text{cop}} = 4$), y una carga de refrigerante de $m_R = 0.4 \text{ kg}$ (es peligroso usar hidrocarburos). El tubo es de tamaño similar aunque más largo (unos 60 m). Los ventiladores son también mucho más potentes, debiendo dar unos 600 m³/h en el interior y el doble en el exterior. La potencia de refrigeración de un coche es de unos $Q_R = 3 \text{ kW}$ ($W = 1 \text{ kW}$), la de un autobús $Q_R = 25 \text{ kW}$ ($W = 8 \text{ kW}$), la de un avión de 180 pax (A320) $Q_R = 50 \text{ kW}$ ($W_{\text{aire,comp}} = 100 \text{ kW}$, aunque se diseña para el doble para poder acondicionar la cabina en $\leq 1/2 \text{ h}$). En los coches eléctricos es necesario usar bomba de calor para la calefacción (incluso aunque no se vaya a necesitar AA) porque la calefacción por resistencia sólo tiene $\eta = 1$ y reduce la autonomía casi a la mitad.

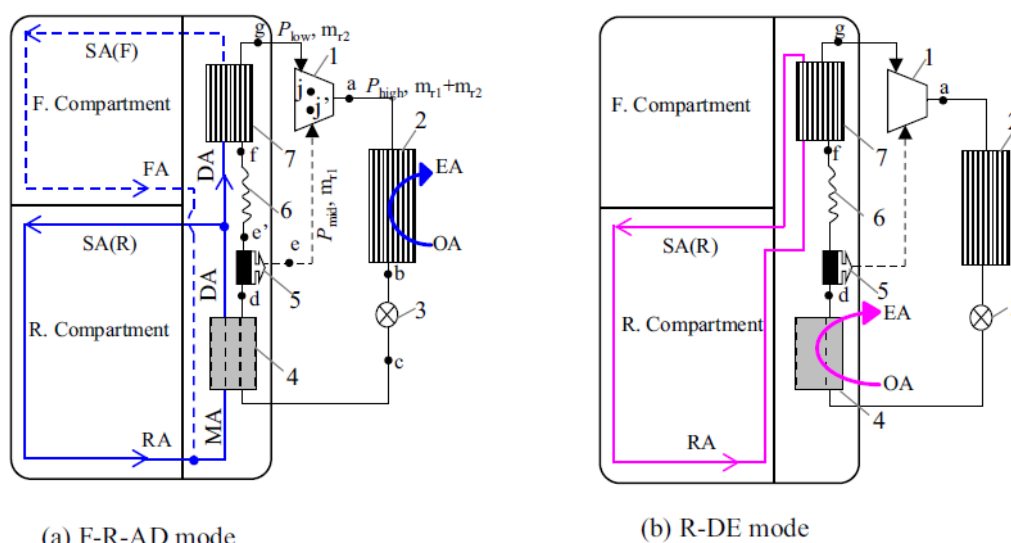
Formación de hielo en el interior

El crecimiento de escarcha en el evaporador ($T_{\text{evap}} < T_{\text{dew}} < 0 \text{ }^\circ\text{C}$) hace disminuir la eficiencia de los sistemas de refrigeración. El aire dentro del compartimento tiene mucha humedad relativa porque el aire que entra está más caliente (la misma humedad absoluta da más HR al enfriarse). Además, muchos alimentos no están envasados y

tienen mucha humedad, que pasa al aire. El descongelamiento es obligatorio porque la escarcha impide la transmisión de calor, por ser porosa y abultar mucho; típicamente $k_{\text{frost}}=0,16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, frente a $k_{\text{ice}}=2,3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ del hielo. Los sistemas pasivos, basados en revestimientos hidrófobos, pueden retardar el crecimiento, pero al final hace falta actuar. Lo mejor es asegurar que solo se forma hielo en el evaporador (*frost-free cabinet*), situándolo aparte y usando un ventilador para hacer circular el aire frío (y que pare al abrir la puerta).

El desescarchado (*defrost*) automático se realiza calentando el evaporador (no todo el compartimento). La mayoría de los sistemas de desescarchado están regulados por tiempo, e.g. cada $\frac{1}{2}$ h (i.e. no controlados, sin sensores de escarcha), y llegan a aumentar un 10..20 % el consumo de electricidad. Principales métodos de descongelación:

- Resistencia eléctrica, que se calienta a $<100 \text{ }^\circ\text{C}$. El más utilizado, por su sencillez.
- Derivación de gas comprimido. Una válvula de derivación envía algo de refrigerante caliente directamente al evaporador.
- Inversión del ciclo (para que el evaporador pase a ser el condensador, durante un tiempo).



- (a) F-R-AD mode
- 1-Compressor,
 - 2-Air-cooled heat exchanger,
 - 3-Expansion valve,
 - 4-DCHE,
 - 5-Gas-liquid separator,
 - 6-Capillary,
 - 7- Air cooling heat exchanger,

- (b) R-DE mode
- F. Compartment-Freezer compartment,
 R. Compartment-Refrigerator compartment,
 FA-Freezer air, RA-Refrigerator air,
 MA-Mixed air, DA-Dry air,
 OA-Outside air, EA-Exhausted air,
 SA(F)-Supplying air to F. compartment,
 SA(R)-Supplying air to R. compartment,

Fig. 2. Refrigerador/congelador doméstico avanzado con sistema antiescarcha por Adsorción/Desorción.

Las puertas de las vitrinas de congelados del supermercado se descongelan solas: cuando se abre la puerta, el aire exterior congela y empaña inmediatamente el vidrio interior muy frío, pero cuando se cierra la puerta, la capa de hielo queda expuesta a un ambiente más frío y seco, y comienza la sublimación y se desempaña.

Ciclos en cascada y multietapa

Los refrigeradores de una etapa (VCR) tienen un rendimiento deficiente para $T_{\text{evap}} < -40 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que hay que usar refrigeración en varias etapas. De los refrigerantes naturales, pueden usarse los hidrocarburos ligeros, pero no el NH_3 ($T_b = -33 \text{ }^\circ\text{C}$), ni siquiera el CO_2 ($T_{\text{tr}} = -56.6 \text{ }^\circ\text{C}$ no es lo suficientemente baja); el óxido nitroso (N_2O , R744A, con $\text{GWP}_{100} = 298$, podría ser una alternativa; es un compuesto no inflamable con buenas propiedades termodinámicas, pero también es un agente oxidante, que puede descomponerse explosivamente bajo ciertas condiciones; las mezclas de dióxido de carbono con óxido nitroso serían una posible opción, pero se requeriría un lubricante no oxidable para la lubricación del compresor ([2020-Kauffeld](#)). De los refrigerantes halogenados se usan el R23, el R116, el azeótropo de ambos (R508), y el R14, pero tienen gran GWP.

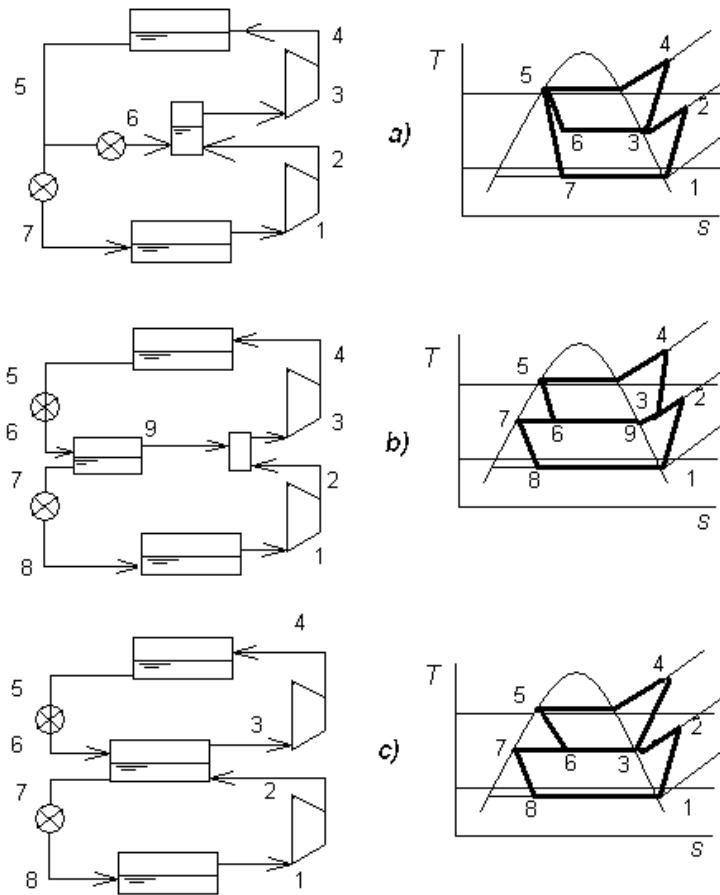


Fig. 3. Variaciones del ciclo básico de compresión de vapor (ciclos en cascada): a) estrangulamiento separado para saturar la entrada al segundo compresor; b) extracción total de vapor en el medio; c) mezcla completa en el medio.

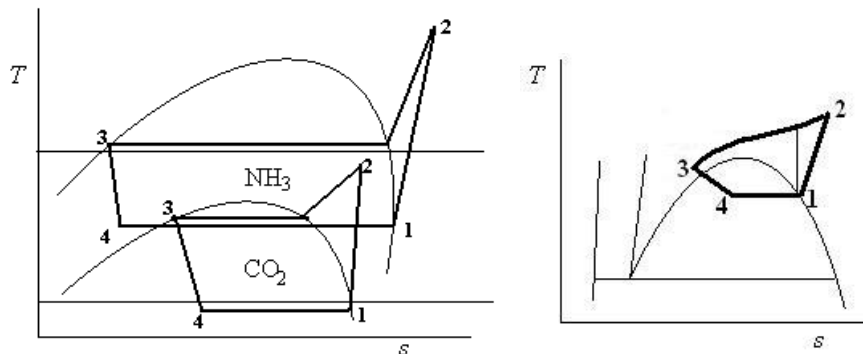


Fig. 4. a) Ciclo en cascada multietapa. b) Ciclo transcrito.

P-18.34. Una máquina de refrigeración de doble ciclo en cascada, tiene un ciclo simple de compresión de vapor de CO₂ que toma 1 kW de calor de un recinto a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, y lo cede a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a un circuito simple de compresión de vapor de NH₃, que lo bombea finalmente al ambiente, que está a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suponiendo rendimientos isentrópicos del 85% para los compresores, y salto mínimo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los cambiadores, se pide:

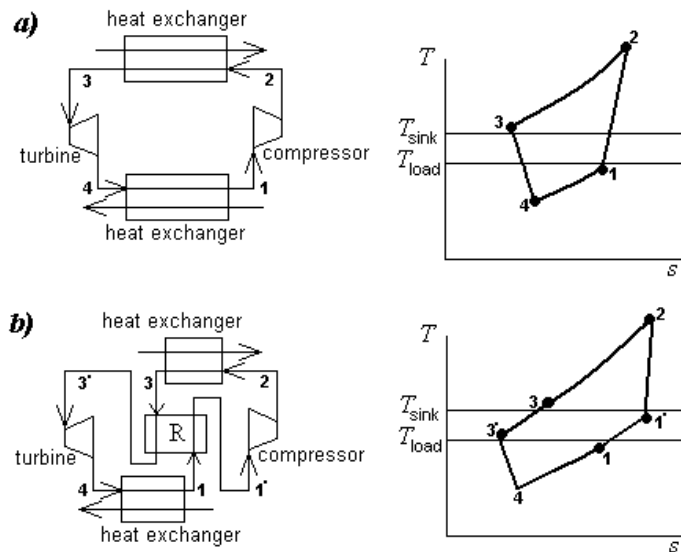
- Esquema de los procesos en un diagrama combinado T - s .
- Flujo másico de CO₂ necesario.
- Potencia necesaria para el compresor de CO₂.
- Flujo másico de NH₃ necesario.

C07-DIC-15. CICLOS DE GAS. CONTROL TÉRMICO EN VEHÍCULOS

Cualquier ciclo de gas (cerrado, e.g. ciclo Stirling, pues ya vimos que la mayoría de los ciclos de gas prácticos son de combustión interna y por tanto abiertos), puede funcionar como máquina de refrigeración si los procesos se llevan a cabo en sentido inverso al ciclo de potencia.

Ciclo Brayton inverso

- La gran ventaja es que no está limitado por el pequeño margen de temperaturas del estado líquido.
- Otra ventaja enorme es que se puede usar aire como fluido de trabajo, incluso en circuito abierto como en los aviones (ACM, Air Cycle Machine).
- Además, para una misma potencia, la máquina de gas pesa y ocupa menos que la máquina de vapor.
- El inconveniente mayor es su bajo rendimiento respecto al ciclo Rankine inverso.
- Con intercambiadores intermedios se pueden conseguir temperaturas criogénicas.



P-18.55. Considérese el siguiente problema de acondicionamiento de aire en cabina, en régimen estacionario, para un avión en tierra con 200 pasajeros, con unas condiciones exteriores de 94 kPa y 40 °C. Se quiere que las condiciones en cabina sean de 25 °C, y se estima que la entrada de calor por las paredes es de 15 kW, a lo que hay que añadir una ganancia interior de 5 kW debido a los equipos, más 100 W por pasajero. Sabiendo que las normas exigen como mínimo una entrada de aire exterior de 6 g/s por pasajero, se pide:

- Determinar la temperatura a la que hay que introducir el aire acondicionado en la cabina, suponiendo que la mezcla en ella es muy eficiente y el aire viciado sale a la temperatura de cabina (no considerar recirculación), y la cantidad de aire a introducir para que esta temperatura no sea inferior a 0 °C (para evitar la formación de hielo en el acondicionador).
- Si el acondicionamiento del aire se llevara a cabo con una máquina de R134a con un compresor de rendimiento 0,8 y saltos mínimos en los cambiadores de 5 °C, calcular la potencia mecánica necesaria y el flujo de refrigerante.
- En realidad, se va a proceder del modo siguiente. Se va a extraer el aire necesario del compresor de la unidad de potencia auxiliar (APU), o de los motores principales, a 250 kPa, el cual se va a enfriar en un cambiador de calor (con aire exterior), de donde sale a 220 kPa y 100 °C; luego pasa por un compresor C que lo suelta a 400 kPa, posteriormente se enfría en otro cambiador del que sale a 350 kPa y 100 °C, y finalmente se expande en una turbina T hasta la presión en cabina. Hacer un esquema del proceso en un diagrama T-s.
- Tomando el mismo rendimiento para compresores y turbinas, un 85 %, determinar los estados termodinámicos en cada etapa del proceso.
- Calcular el balance neto de potencia de la turbina T y el compresor C, que van montados en un mismo eje, para ver si puede añadirse un ventilador para forzar el flujo de aire ambiente.

Recordar que para refrigerar no es imprescindible una máquina. [Ejemplo de enfriamiento evaporativo en Venus.](#)

Para mantener activo durante 100 h un módulo de aterrizaje en la superficie de Venus a $<60\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuyos equipos disipan 100 W, con la atmósfera de Venus a $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 9,2 MPa, se utilizará un tanque de amoníaco para el enfriamiento por evaporación. Como el NH_3 tiene baja presión de vapor a esa temperatura, se inyecta helio de otro tanque para mantener la presión a 10 MPa dentro del tanque de NH_3 , y se dejan escapar los gases a la atmósfera. Calcular la cantidad de NH_3 y He requerido.

Ver solución en [Heat convection in space](#).

¿Por qué no se usa agua o un freón? El agua podría hervir a 10 MPa sin He (pero a $T=310\text{ }^{\circ}\text{C}$). Todos los demás tienen p_{cr} pequeña (la mayor, 8 MPa del metanol) y necesitarían demasiado He.

C08-DIC-16. CRIOGENIA. APLICACIONES

Criogenia es la producción de temperaturas muy bajas, y el comportamiento de los materiales a esas temperaturas. Siempre se supone que la temperatura ambiente es de unos 300 K (en el espacio, la temperatura de radiación de fondo del Universo es 2,7 K, pero también allí es difícil obtener muy bajas temperaturas por la presencia del Sol (5800 K) y de cuerpos cercanos a unos 300 K (si no se usan máquinas de refrigeración, es muy difícil bajar de 50 K).

El límite $T \rightarrow 0$ es inalcanzable (Amontons-1702, Nernst-1918), pero se ha llegado a $<10^{-6}$ K durante tiempos pequeños, algunos laboratorios hacen ensayos a <1 K en régimen estacionario (el satélite [Planck](#) mantuvo 3 años un sensor a 0,1 K), en todos los hospitales las máquinas de imagen por resonancia magnética ([MRI](#)) contienen [helio líquido](#) a unos 5 K, y el nitrógeno líquido, a 77 K, es un producto corriente en muchos laboratorios. En la propulsión espacial, el oxígeno líquido a unos 90 K (LOX) es omnipresente en todos los lanzadores, y combinado con el hidrógeno líquido (a unos 20 K) da el mayor impulso específico de los grandes motores cohete. A veces se dice que la criogenia es para $T < 100$ K; la NASA toma $T_{\text{cryo}} < 120$ K; otros decimos $T_{\text{cryo}} < 200$ K (hay pocas aplicaciones entre los de LNG a 112 K y las de nieve carbónica a 195 K); en el transporte marítimo se toma $T_{\text{cryo}} < 220$ K.

Lograr 200 K no es sencillo. Los refrigeradores normales apenas alcanzan 230 K; hacen falta refrigeradores en cascada de dos etapas, para evitar cubrir grandes saltos de temperatura con un solo compresor (e.g. para el R134a, $T_b = 247$ K y $T_{\text{tr}} = 170$ K pero $p_{\text{tr}} = 0,4$ kPa). Una forma sencilla de lograr 195 K (punto de sublimación normal del dióxido de carbono), es mediante la simple expansión en una válvula de CO₂ comprimido, como ocurre en los extintores de CO₂, pero se tira mucho CO₂ a la atmósfera.

Los refrigeradores criogénicos ([cryocoolers](#)) necesitan muy buenos intercambiadores de calor intermedios, bien de tipo fluido/fluido a contracorriente en régimen continuo (se llaman recuperadores de calor), o bien de tipo fluido/sólido poroso en régimen alternativo (se llaman regeneradores de calor).

Los ciclos termodinámicos de los refrigeradores criogénicos pueden basarse en el comportamiento de gas ideal (donde el enfriamiento se logra haciendo trabajo en un expansor, pero no en válvulas: $\Delta h = 0 \rightarrow \Delta T = 0$), o pueden basarse en el comportamiento del gas como no-ideal, donde el enfriamiento se logra por expansión isentálpica $\Delta h = 0$ con $\Delta T < 0$ (si está por debajo de la temperatura de inversión), lo que se denomina enfriamiento por expansión de Joule-Thomson. Este enfriamiento ($-\Delta T$) se produce en la expansión adiabática estática y sin trabajo, i.e. a baja velocidad y con $w = q = 0$) del gas que entra a alta presión y $T < T_{\text{Inv}}$. El coeficiente de Joule-Thomson (Kelvin), $\mu \equiv dT/dp|_h = (\alpha T - 1)v/c_p$, es $\mu = 0$ con el modelo de gas ideal, pero $\mu > 0$ para la mayoría de los gases a temperatura ambiente (excepto He, H₂, y Ne), y se puede utilizar para refrigeración (i.e. si se deja salir N₂ a 300 K y 20 MPa a 0,1 MPa a través de un tapón poroso aislado lateralmente, sale a 270 K, es decir, por debajo de 0 °C). $T_{\text{I,N}_2} = 600$ K, $T_{\text{I,H}_2} = 205$ K, $T_{\text{I,He}} = 51$ K.

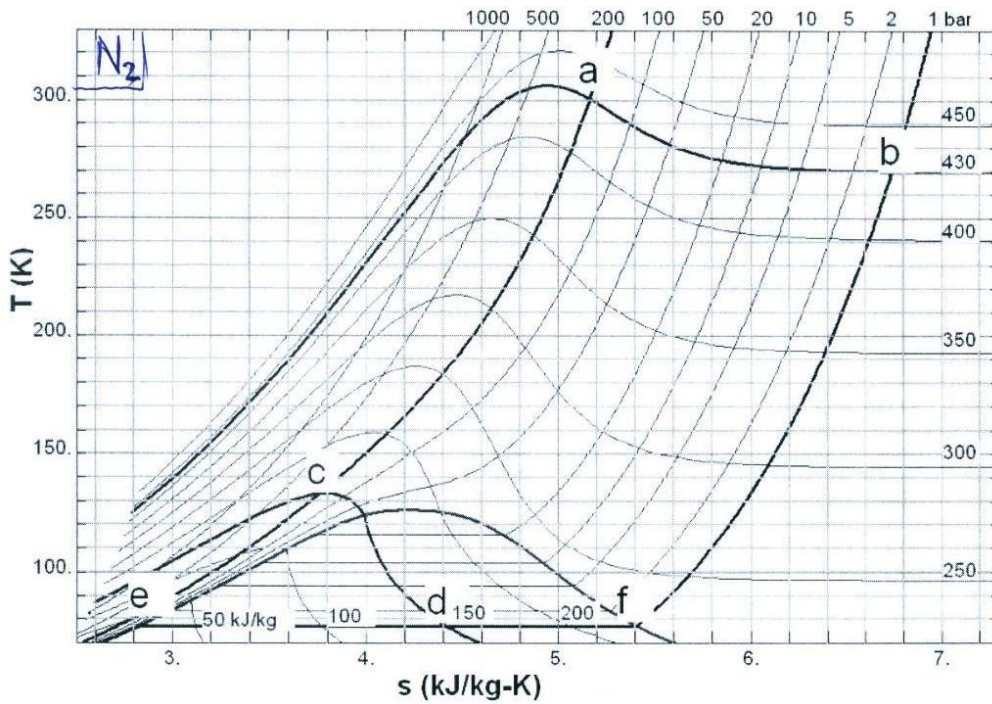


Fig. 1. Diagrama T - s del N_2 .

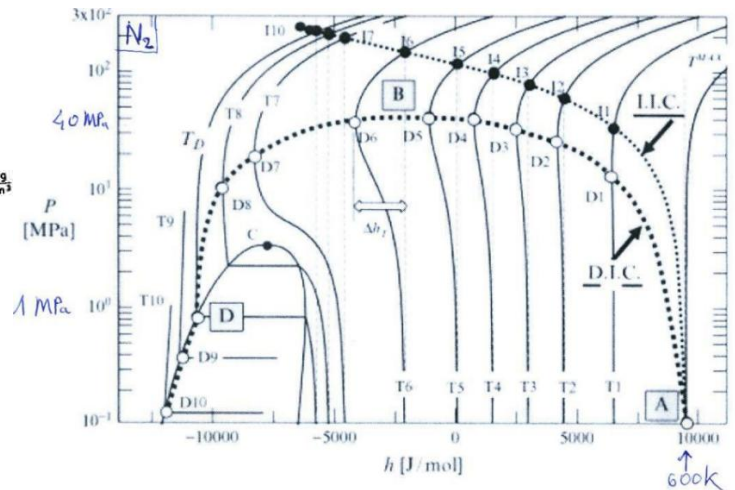
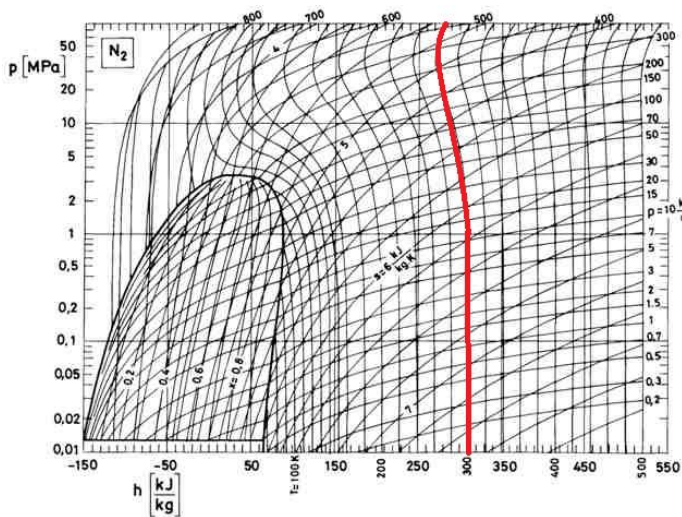
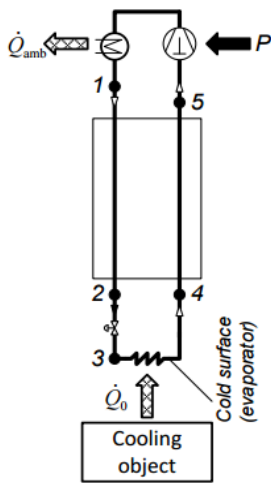


Fig. 1. Diagramas p - h del N_2 .

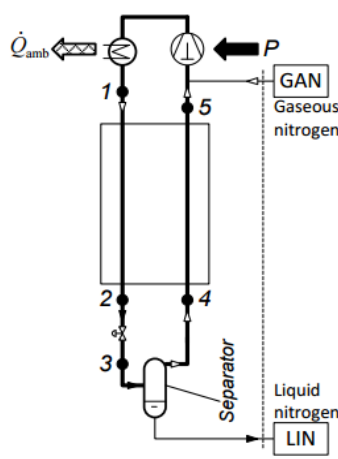
Expansión de Joule-Thomson

En una expansión de Joule-Thomson (e.g. de una botella de N_2 a 300 K y 20 MPa, sale N_2 a 100 kPa y 270 K), ¿de dónde sale y adónde va la energía térmica? Sol.: se transforma entalpía térmica en entalpía de flujo: $\Delta h=0=\int c_p dT+(1-\alpha T)vd p$. Si se analiza como masa de control tomando las secciones impermeable móviles un poco antes y un poco después, con el modelo de gas ideal se compensan el trabajo de flujo delantero (muchas p y poco dv en $p dv$) con el trasero (poca p y mucho dv), pero si $\mu_{JT}>0$ (e.g. N_2 a 300 K), $p dv|_{in}<p dv|_{out}$.

Pregunta. En el paso de un gas perfecto por un tubo capilar o una válvula, a bajas velocidades, queda $\Delta T=0$. ¿Y la energía mecánica disipada por fricción? Sol. El BE-térmico, $q=\Delta u+\int v dp-e_{mdf}$, con $q=\Delta u=0$ enseña que $\int v dp=e_{mdf}$, i.e. la e_{mdf} contribuye a la dilatación del gas a $T=cte$, compensándose los trabajos de flujo. Si la aceleración del fluido es importante, entonces sólo se conserva la $T_{total}=T+v^2/(2c_p)$ con el MGP.



Refrigerator principle



Liquefier principle

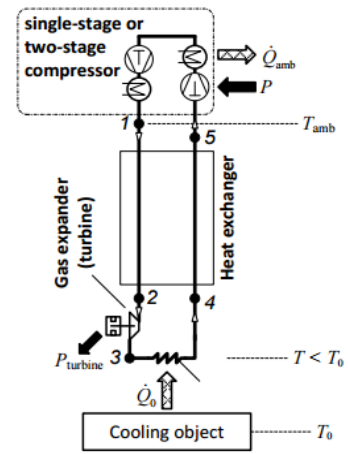


Fig. 13: The Brayton process

Fig. 12: The Joule-Thomson process as a refrigerator or liquefier

Fig. 1. Cómo bajar la temperatura del foco frío: regeneradores y recuperadores.

P-18.7 (Licuación). Se desea obtener 100 kg/hora de nitrógeno líquido partiendo del gas en condiciones ambientes. Para ello se va a utilizar una cascada de 5 compresores que elevarán la presión hasta 15 MPa con rendimiento adiabático 0,86 (con enfriamiento intermedio hasta la atmósfera), y el licuador propiamente dicho, donde el nitrógeno pasa por un serpentín y descarga en una válvula hasta la presión atmosférica. Se pide:

a) Potencia mínima necesaria (camino perfecto).

El líquido debe obtenerse a presión ambiente, para evitar la necesidad de contenedores de pared gruesa en la instalación criogénica. El trabajo mínimo requerido para pasar nitrógeno del ambiente a líquido criogénico en su punto de ebullición normal será la variación de exergía, que para un sistema de flujo estacionario es:

$$\dot{W}_{u,\min} = \dot{m} \Delta \psi = \dot{m} (\Delta h_t - T_0 \Delta s) \rightarrow \begin{cases} \Delta h = -c_p (T_0 - T_b) - h_{lv_b} = -1(288 - 77) - 199 = -410 \text{ kJ/kg} \\ \Delta s = -c_p \ln \frac{T_0}{T_b} - \frac{h_{lv_b}}{T_b} = -1 \ln \frac{288}{77} - \frac{199}{77} = -3.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

i.e. $\dot{W}_{u,\min} = 19.8 \text{ kW}$ para $\dot{m}_{liq} = 100/3600 = 0,028 \text{ kg/s}$ de líquido producido, donde se ha supuesto el modelo de gas perfecto hasta temperaturas criogénicas, con el valor de capacidad térmica a temperatura ambiente.

Los datos más precisos del diagrama $p-h$ de nitrógeno a continuación, dan $\dot{W}_{u,\min} = \dot{m}_w [(h_0 - h_b) - T_0 (s_0 - s_b)] = (100/3600) [(300 + 120) - 288(6.8 - 2.9)] = 19.5 \text{ kW}$.

La trayectoria teórica correspondiente a este límite termodinámico (i.e. el camino perfecto), consistiría en una compresión isotérmica, horizontalmente hacia la izquierda desde el punto A en la Fig. 1 (donde se presenta el proceso clásico de Linde para la licuefacción de gases) hasta la presión del punto correspondiente al cruce con la isoentrópica del punto de destino, DI (vertical de DI en la Fig. 1).

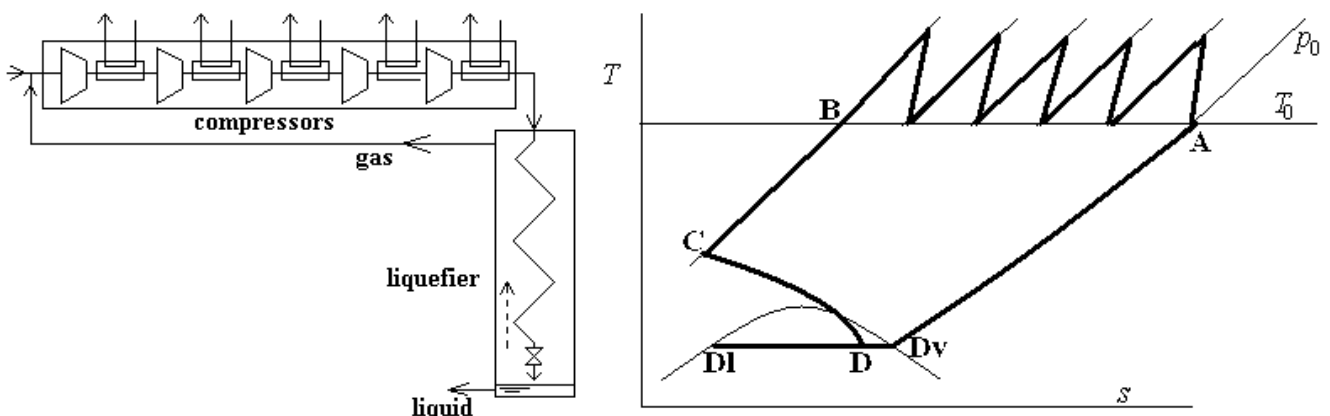


Fig. 1. Esquema de los componentes, y diagrama $T-s$ de los procesos de licuefacción de tipo Linde.

b) Presiones intermedias óptimas.

Los valores de presión intermedia (p_1, p_2, p_3, p_4) que minimizan la potencia necesaria global del equipo de compresores, se pueden aproximar con el modelo de gas perfecto (MGP), que tiene una solución analítica simple; de lo contrario, habría que hacer una optimización multiparamétrica de prueba y error. Con el MGP:

$$w_{tot} = \sum_{i=1}^5 c_p (T_i - T_0) = \sum_{i=1}^5 c_p T_0 \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_{i-1}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_c} \right] \rightarrow \frac{\partial w_{tot}}{\partial p_i} = 0 \Rightarrow \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} = \frac{p_5}{p_4}$$

y finalmente:

$$p_i = \left(p_0^{5-i} p_5^i \right)^{\frac{1}{5}} \longrightarrow p_i = \{100, 270, 740, 2000, 5500, 15000\} \text{ kPa}$$

i.e. con el modelo de gas perfecto, cada compresor está igualmente cargado, con la misma relación de presiones y la misma temperatura de salida (en el límite del inter-enfriamiento hasta la temperatura ambiente (una idealización, por supuesto, ya que requeriría un área de intercambio de calor infinita).

Fijando los valores de presión anteriores, pero usando el diagrama de $p-h$ real para el N_2 , el proceso de compresión de múltiples etapas se puede resolver como de costumbre (primero se representa la compresión isoentrópica y luego se calcula la entalpía final real a partir de la definición de eficiencia isoentrópica), y se muestra en la Fig. 2.

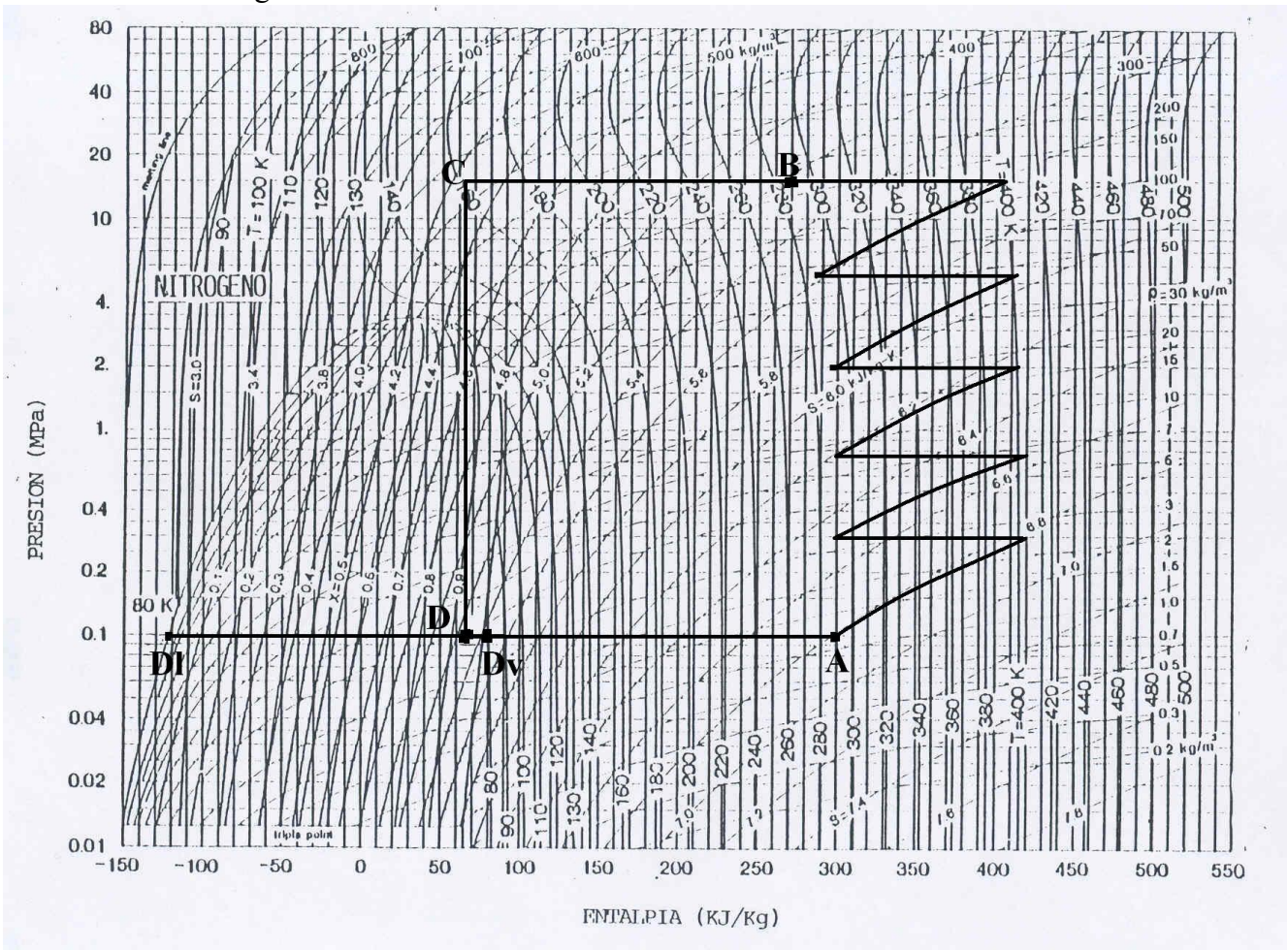


Fig. 2. Esquema de los procesos en el diagrama p - h del nitrógeno.

c) Fracción de gasto licuado.

La fracción de masa de vapor x_D en el punto D en las Figs. 1 y 2 se calcula a partir de la regla de la palanca en el sistema de dos fases, $h_D = h_{DI} + x_D(h_{Dv} - h_{DI})$, el balance de energía de C a D, $h_C = h_D$, y el balance de energía en el serpentín del licuador, $x_D(h_A - h_{Dv}) = h_B - h_C$, o simplemente del balance energético del licuador $h_B = (1 - x_D)h_{DI} + x_D h_a$:

$$x_D = \frac{h_B - h_{DI}}{h_A - h_{DI}}$$

donde está claro que el modelo de gas perfecto no es aplicable ($h_B = h_A$ produciría $x_D = 1$, es decir, sin líquido). Con valores de los datos de nitrógeno en la Fig.2, $h_A = 300$ kJ/kg, $h_B = 270$ kJ/kg, $h_{DI} = -120$ kJ/kg y $h_{Dv} = 78$ kJ/kg, que da $x_D = 0.93$, mientras que de tabulaciones más precisas se obtiene $h_A = 446.3$ kJ/kg, $h_B = 414.5$ kJ/kg, $h_{DI} = 25.67$ kJ/kg y $h_{Dv} = 223.2$ kJ/kg, que da $x_D = 0.924$. Obsérvese la diferencia en el valor de referencia de ambos conjuntos de datos.

d) Potencia necesaria y rendimiento exerético de la planta.

Con el modelo de gas perfecto, cada compresor tiene la misma carga y la potencia global es cinco veces mayor que la del primer compresor. El caudal de gas a través de los compresores es:

$$\dot{m}_{gas} = \frac{\dot{m}_{liq}}{1 - x_D} = \frac{0.028}{1 - 0.924} = 0.37 \text{ kg/s}$$

y la temperatura de salida:

$$T_1 = T_0 \left[1 + \frac{\left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_c} \right] = 288 \left[1 + \frac{\left(\frac{270}{100} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} - 1}{0.86} \right] = 399 \text{ K}$$

lo que rinde, con el modelo de sustancia perfecto:

$$\dot{W}_{tot} = 5 \dot{m}_{gas} c_p (T_1 - T_0) = 5 \cdot 0.37 \cdot 1 (399 - 288) = 205 \text{ kW}$$

y una eficiencia exerética de:

$$\eta_x \equiv \frac{\dot{W}_{min}}{\dot{W}_{comp}} = \frac{19.5}{205} = 0.095$$

En la práctica, el nitrógeno líquido no se obtiene a partir del gas nitrógeno puro, sino del aire, por destilación fraccionada del aire líquido, el cual se obtiene mediante una modificación de este sencillo proceso de licuefacción de Linde.